



TESIS - RE142541

**SPESIASI LIMBAH MERKURI PADA *TAILING*
TAMBANG EMAS RAKYAT DARI KECAMATAN
KOKAP, KABUPATEN KULON PROGO DAN
STABILISASI MERKURI DENGAN PENAMBAHAN
SULFUR DAN SULFIDA**

**REZKI AMALIA LATIF
3315201012**

**DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc.**

**PROGRAM MAGISTER
DEPARTEMEN TEKNIK LINGKUNGAN
FAKULTAS TEKNIK SIPIL, LINGKUNGAN, DAN KEBUMIHAN
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**



THESIS - RE142541

**SPECIATION OF MERCURY WASTE IN THE
TAILING OF PUBLIC GOLD MINING IN KOKAP
DISTRICT, KULON PROGO REGENCY AND
STABILIZATION OF MERCURY USING SULFUR
AND SLFIDE ADDITIONS**

**REZKI AMALIA LATIF
3315201012**

**SUPERVISOR
Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc.**

**MASTER PROGRAM
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
FACULTY OF CIVIL, ENVIRONMENTAL, AND GEO ENGINEERING
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (M.T.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :

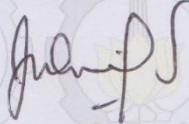
Rezki Amalia Latif

NRP. 3315201012

Tanggal Ujian : 4 Januari 2018

Periode Wisuda : Maret 2018

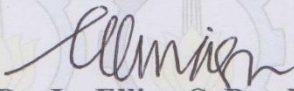
Disetujui oleh :



1. Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc

(Pembimbing)

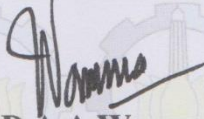
NIP : 19530706 198403 2 004



2. Dr. Ir. Ellina S. Pandebesie, MT

(Penguji)

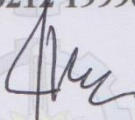
NIP : 19560204 199203 2 001



3. I D A A Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D

(Penguji)

NIP : 19750212 199903 2 001



4. Ipung Fitri Purwanti, ST., MT., Ph.D

(Penguji)

NIP : 19711114 200312 2 001

Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Dekan



I D A A Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D

NIP. 19750212 199903 2 001

**SPEIASI LIMBAH MERKURI PADA *TAILING* TAMBANG EMAS
RAKYAT DARI KECAMATAN KOKAP, KABUPATEN KULON PROGO
DAN STABILISASI MERKURI DENGAN PENAMBAHAN SULFUR DAN
SULFIDA**

Nama Mahasiswa : Rezki Amalia Latif
NRP : 3315201012
Departemen : Teknik Lingkungan
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc.

ABSTRAK

Proses amalgamasi untuk ekstraksi emas dalam kegiatan pertambangan menghasilkan *tailing* mengandung merkuri yang berpotensi mencemari lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk: (1) menentukan komposisi merkuri dalam bentuk unsur dan ionik pada *tailing* tambang emas dari Kabupaten Kulon Progo berdasarkan metode kimiawi, (2) menentukan spesies merkuri ionik pada *tailing* dengan metode pemodelan Visual MINTEQ, (3) menentukan efisiensi stabilisasi merkuri dalam *tailing* dengan metode presipitasi penambahan sulfur dan sulfida.

Penelitian ini menggunakan komposit dari 3 titik pengambilan sampel *tailing* pada tiga kedalaman berbeda, yaitu 30 cm, 60 cm, dan 90 cm. Spesiasi merkuri dengan metode kimiawi dilakukan dengan metode volatilisasi menggunakan gas nitrogen dan *penangkapan* gas merkuri (Hg^0) dengan larutan KMnO_4 . Adapun spesiasi merkuri ionik (Hg^{2+}) dengan pemodelan Visual MINTEQ menggunakan data konsentrasi merkuri ionik, pH, kekuatan ionik, dan suhu *tailing*. Konsentrasi merkuri ionik diukur dengan *mercury analyzer*, nilai pH diukur dengan pH meter, kekuatan ionik dihitung dengan total konsentrasi ion dalam *tailing*, dan suhu diukur dengan termometer. Proses penambahan sulfur pada penelitian presipitasi merkuri dilakukan dengan penambahan bubuk sulfur dengan dosis 1:100 (massa sulfur: massa *tailing*). Kemudian dilakukan pengocokan pada *tailing* yang telah bercampur bubuk sulfur selama 10 menit. Sementara pada proses penambahan sulfida, ditambahkan larutan Na_2S 0,67% pada *tailing*. Kemudian dilakukan pengocokan selama 5 menit dan dibiarkan selama 1 hari.

Hasil spesiasi merkuri menunjukkan bahwa *tailing* mengandung merkuri dalam bentuk Hg^0 dan Hg^{2+} . Persentase Hg^0 pada *tailing* di kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm berturut-turut adalah 74,7%, 71,6%, dan 76,5% dan konsentrasi Hg^{2+} sebesar 25,3%, 28,4%, dan 23,5%. Hal ini menunjukkan bahwa *tailing* mengandung Hg^0 yang lebih dominan dari Hg^{2+} . Berdasarkan hasil pemodelan Visual MINTEQ 3.0, Hg^{2+} membentuk senyawa merkuri kompleks, seperti kompleks kloro, hidroksida, sulfat, dan lain-lain. Senyawa merkuri kompleks yang paling dominan pada ketiga sampel *tailing* adalah HgCl_4^{2-} . Hasil TCLP untuk penambahan bubuk sulfur pada kedalaman 30, 60, dan 90 cm masing-masing adalah $6,1 \times 10^{-4}$ mg/L, $1,8 \times 10^{-4}$ mg/L, dan $4,6 \times 10^{-4}$ mg/L, dengan efisiensi pengikatan merkuri-sulfida sebesar 99,97-99,99%. Adapun hasil TCLP untuk penambahan natrium sulfida pada masing-masing kedalaman adalah $1,7 \times 10^{-4}$

mg/L, $2,5 \times 10^{-4}$ mg/L, dan $1,1 \times 10^{-3}$ mg/L dengan efisiensi pengikatan merkuri-sulfida sebesar 99,97-99,99%. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan sulfur dan natrium sulfida menghasilkan endapan merkuri sulfida dengan kelarutan sangat rendah.

Kata kunci: Merkuri, Presipitasi, Spesiasi, Sulfida, Sulfur, *Tailing*

SPECIATION OF MERCURY WASTE IN THE TAILING OF PUBLIC GOLD MINING IN KOKAP DISTRICT, KULON PROGO REGENCY AND STABILIZATION OF MERCURY USING SULFUR AND SULFIDE ADDITIONS

Student's Name : Rezki Amalia Latif
Primary Registration Number: 3315201012
Department : Environmental Engineering
Supervisor : Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc.

ABSTRACT

Amalgamation process in public gold mining activities generates tailings, which contain high amount of mercury. This cause environmental pollution because mercury elemental has easily volatilized at environmental temperature and highly toxic. This research aimed to: (1) determine elemental and ionic composition of mercury waste from a public gold mine tailing, (2) determined the species of ionic mercury in tailing based on Visual MINTEQ modeling method, and (3) determine efficiency of the mercury waste stabilization using sulfur and sulfide addition methods.

This research used samples from three tailing piles in public gold mining site in Kokap District, Kulonprogo Regency, Indonesia. The samples were collected from 30, 60, and 90 cm depths. Samples of similar depths were composited. Mercury speciation was carried out using chemical method. Elemental mercury (Hg^0) in the samples was volatilized using nitrogen gas, and the Hg^0 gas was absorbed in $KMnO_4$ solution. The ionic mercury (Hg^{2+}) was trapped in KCl solution, or remained in the sample. Mercury concentrations were measured using mercury analyzer. Ionic mercury speciation with Visual MINTEQ modeling used data of total ionic mercury concentration, pH, ionic strength, and tailing temperature. The ionic mercury concentration measured by mercury analyzer, the pH value measured by the pH meter, the ionoc strength measured by total ions concentration in tailing, and the temperature measured by a thermometer. Mercury stabilization effectiveness was evaluated using the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). The addition of sulfur powder using 1:100 (w/w) ratio of sulfur and tailing. The addition of sodium sulfide using sodium sulfide 0.67%.

Results of mercury speciation showed that the tailings were dominated by Hg^0 . The percentages of elemental Hg^0 in the tailings at 30, 60, and 90 cm depth were 74.7%, 71.6%, and 76.5% respectively, whereas the percentages of Hg^{2+} were 25.3%, 28.4%, and 23.5%, respectively. From Visual MINTEQ modeling 3.0 showed that Hg^{2+} was forming complex mercury compounds, as chloro, hydroxide, sulphate complexes, etc. The most dominant of complex mercury compound on three samples of tailings was $HgCl_4^-$. The mercury was precipitated using sulfur powder and sodium sulfide solution to produce black-colored compounds. The TCLP results for sulfur powder addition in 30, 60, and 90 cm depth of samples were 6.1×10^{-4} mg/L, 1.8×10^{-4} mg/L, 4.6×10^{-4} mg/L, respectively, with mercury-sulfide binding efficiencies of 99.97-99.99%. On the other hand, the TCLP results for sodium

sulfide addition in the corresponding depths were 1.7×10^{-4} mg/L, 2.5×10^{-4} mg/L, 1.1×10^{-3} mg/L, respectively, with mercury-sulfide binding efficiencies of 99.97-99.99%. These results show that both additions of sulfur and sodium sulfide produced mercury sulfide precipitate with very low solubility.

Keywords: Mercury, Precipitation, Speciation, Sulfide, Sulfur, Tailing

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji bagi Allah Subhanahu wa Ta'ala yang telah melimpahkan rahmat dan hidayahNya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul **“Spesiasi Limbah Merkuri pada *Tailing* Tambang Emas Rakyat dari Kecamatan Kokap, Kabupaten Kulon Progo dan Stabilisasi Merkuri dengan Penambahan Sulfur dan Sulfida”** sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar magister di Departemen Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Dalam penulisan tesis ini penulis telah banyak mendapatkan bantuan dari berbagai pihak baik secara langsung maupun tidak langsung. Ungkapan terima kasih penulis sampaikan secara tulus mengingat tanpa bantuan mereka penyusunan tesis ini tidak akan berjalan sebagaimana mestinya.

Ucapan terima kasih yang tak terkira untuk kedua orangtua tercinta, yaitu Bapak **Abdul Latif, SH** dan Ibu **Hj. Kandiwi**, atas setiap kasih sayang, doa, pengorbanan dan perhatiannya selama ini serta ketiga kakak saya, **Munti, Ana**, dan **Mursyid**. Semoga kita semua selalu berada dalam lindungan Allah Subhanahu Wa Ta'ala.

Pada kesempatan ini pula penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada yang terhormat:

1. Ibu **Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc.**, selaku dosen pembimbing yang atas keikhlasannya meluangkan waktu, memberikan petunjuk, saran, dan pemikirannya dalam membimbing penulis.
2. Ibu **Dr. Ellina S. Pandebesie.**, Ibu **IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D.**, Ibu **Ipung Fitri Purwanti, ST., MT., Ph.D.**, Bapak **Dr. Ali Masduqi, ST., MT.**, Bapak **Arseto Yekti Bagastyo, ST., MT., Pd.D.**, selaku dosen penguji yang telah membimbing dan memberikan kritik serta saran mengenai penelitian ini.
3. Bapak **Dr. Eng. Arie Dipareza Syafei, ST., MEPM.**, selaku dosen wali penulis yang selalu memberikan saran dan bimbingan selama penulis menempuh pendidikan.

4. Bapak Ranno Marlany Rachman, ST., M.Kes yang telah membantu dan memberikan *support* yang besar atas terselesaikannya penelitian ini.
5. Bapak dan Ibu Laboran di Laboratorium Limbah Padat dan B3, Laboratorium Pemulihan Air, Laboratorium Manajemen Kualitas Lingkungan, Departemen Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
6. Teman-teman seperjuangan di Laboratorium Limbah Padat dan B3, Mbak Gina, Dek Riski, Dek Priska, Hendra, Mas Agung, Mbak Desiana, dan Monik.
7. Mbak Tawang dan Utami yang memberikan dukungan dan semangat dalam menyelesaikan penelitian ini.
8. Mbak Sadidah yang selalu memberikan dukungan dan saran mengenai penelitian ini.
9. Teman-teman S2 Teknik Lingkungan angkatan 2015 ganjil dan genap, Eka,, Tia, Rima, Dita, Mas Hendy, Dede, Mas Rachmad, Nash, Mas Taufik, dan Mas Andre.
10. Seluruh pihak yang telah membantu penulis yang tidak bisa disebutkan namanya satu persatu.

Semoga Allah Subhanahu Wa Ta'ala membalas semua amal kebaikan dan kita semua mendapatkan ridho dari-Nya. Aamiin.

Surabaya, Januari 2018

Rezki Amalia Latif

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	i
<i>ABSTRACT</i>	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
1.5 Ruang Lingkup.....	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Proses Amalgamasi	7
2.2 Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3)	8
2.3 Logam Berat.....	10
2.4 Merkuri	10
2.5 Reaksi Unsur Merkuri (Merkuri (0))	14
2.6 Reaksi Ion Merkuri (I)	14
2.7 Reaksi Ion Merkuri (II)	15
2.8 Merkuri Sulfida.....	16
2.9 Spesiasi Merkuri	17
2.10 Model Analisis Merkuri	21
2.11 Stabilisasi	23
2.12 Presipitasi atau Pengendapan	23
BAB 3 METODE PENELITIAN	25
3.1 Metode Penelitian	25
3.2 Diagram Alir Penelitian	25
3.3 Uji Pendahuluan.....	27

3.4	Pengambilan Sampel Tailing	28
3.5	Penelitian Tahap 1 : Spesiasi Merkuri dengan Metode Kimiawi	30
3.6	Penelitian Tahap 2 : Spesiasi Merkuri Ionik dengan Metode Pemodelan Menggunakan Visual MINTEQ	31
3.7	Penelitian Tahap 3: Presipitasi Tailing dengan Variasi Bahan Aditif Sulfur dan Sulfida.....	32
3.8	Analisis Kadar Merkuri.....	33
3.9	Analisis Data	33
BAB 4	HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1	Uji Pendahuluan.....	35
4.2	Spesiasi Merkuri dengan Metode Kimiawi.....	36
4.3	Spesiasi Merkuri Ionik dengan Metode Pemodelan Visual MINTEQ 3.0.....	41
4.4	Presipitasi Merkuri pada Tailing dengan Penambahan Sulfur dan Sulfida	48
4.5	Evaluasi Kebutuhan Sulfur dan Sulfida	52
4.6	Aplikasi Penelitian.....	55
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN	57
	DAFTAR PUSTAKA	59
	LAMPIRAN	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Distribusi spesies merkuri di atmosfer, hidrosfer dan sedimen (Leopold <i>et al.</i> , 2010).....	13
Gambar 2.2	Metacinnabar (β -HgS) (kiri) dan cinnabar (α -HgS) (kanan)	17
Gambar 2.3	Data termodinamika untuk proses reaksi pembentukan HgS	17
Gambar 2.4	Model konseptual spesies Hg dan reaksi dalam fase padat, cair, dan gas tanah seperti yang diterapkan pada model transportasi reaktif .	20
Gambar 2.5	Skema spesiasi merkuri.....	20
Gambar 3.1	Diagram alir penelitian pengaruh penambahan sulfur, sulfida, dan basa terhadap presipitasi merkuri pada <i>tailing</i> tambang emas rakyat dari Kecamatan Kokap, Kabupaten Kulon Progo	25
Gambar 3.2	Peta Lokasi Pengambilan Sampel <i>Tailing</i>	29
Gambar 3.3	Rangkaian Alat Spesiasi Merkuri	31

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Titik Koordinat Sampling	28
Tabel 3.2	Sampel Penelitian	30
Tabel 3.3	Variabel Penelitian.....	33
Tabel 4.1	Konsentrasi Total Merkuri pada Tanah Kontrol dan <i>Tailing</i>	36
Tabel 4.2	Data Konsentrasi Total Hg pada Masing-masing Tabung.....	37
Tabel 4.3	Data <i>Mass Balance</i> Spesiasi Merkuri	39
Tabel 4.4	Hasil Perhitungan Spesiasi Merkuri dalam Bentuk Unsur dan Ionik ..	40
Tabel 4.5	Konsentrasi Kation dan Anion pada <i>Tailing</i> dalam mg/kg.....	42
Tabel 4.6	Konsentrasi Kation dan Anion pada <i>Tailing</i> dalam milimolal	42
Tabel 4.7	Data pH, Suhu, dan Kekuatan Ionik (<i>Ionic Strength</i>) pada <i>Tailing</i>	42
Tabel 4.8	Hasil Spesiasi Hg^{2+} <i>Tailing</i> dengan Pemodelan Visual MINTEQ 3.0	43
Tabel 4.9	Energi bebas Gibbs senyawa Hg-kompleks.....	47
Tabel 4.10	Data Hasil Uji TCLP Hg.....	48
Tabel 4.11	Baku Mutu Karakteristik Beracun melalui TCLP untuk Penetapan Kategori Limbah B3 Merkuri	49
Tabel 4.12	Hasil Perhitungan Efisiensi Stabilisasi Merkuri pada <i>Tailing</i>	50
Tabel 4.13	Perhitungan kebutuhan sulfur dan sulfida secara stoikiometri	52
Tabel 4.14	Dosis sulfur dan sulfida yang ditambahkan pada proses presipitasi.....	53
Tabel 4.15	Nilai K_{sp} senyawa sulfida (Sillen dan Martell, 1964).....	54

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tambang emas tradisional dan skala kecil di Indonesia telah berlangsung cukup lama yang dalam prakteknya dilakukan dengan metode sederhana, yaitu amalgamasi. Proses amalgamasi digunakan untuk mengekstrak logam mulia dari bijih menggunakan merkuri (Ilyas *et al.*, 2014).

Tailing merupakan residu yang berasal dari sisa pengolahan bijih setelah mineral utama dipisahkan. *Tailing* yang berasal dari proses amalgamasi bijih emas memungkinkan limbah merkuri tersebar di sekitar wilayah penambangan dan dapat menyebabkan pencemaran lingkungan oleh merkuri organik atau anorganik. Pencemaran akan semakin membahayakan kesehatan manusia apabila unsur merkuri dalam badan air berubah secara biokimia menjadi senyawa metil merkuri (Herman, 2006).

Kadar merkuri yang dihasilkan dari *tailing* pertambangan emas rakyat Kabupaten Kulon Progo adalah sebesar 164-384 mg/kg (Kalimantoro, 2016). Sedangkan berdasarkan PP No. 101 Tahun 2014, konsentrasi maksimum merkuri pada limbah *tailing* adalah 75 mg/kg dan batas maksimum uji TCLP sebesar 0,02 mg/L. Merkuri yang bersifat cair pada suhu lingkungan, memiliki tekanan uap rendah namun signifikan menyebabkan toksisitas yang tinggi (López *et al.*, 2008). Merkuri yang terbentuk sebagai fraksi halus, unsur, dan ion seharusnya diwaspadai apabila terakumulasi dalam jumlah signifikan karena dapat berdampak merugikan bagi lingkungan hidup (Herman, 2006).

Ada dua permasalahan yang dihadapi pada *tailing* yang dihasilkan di pertambangan emas rakyat Kabupaten Kulon Progo ini. Pertama, *tailing* yang disimpan di bak penampungan meluap membentuk suatu timbunan dan dibuang tanpa proses pengolahan di beberapa titik sekitar lokasi tambang (Pamayo dan Trihadiningrum, 2015). Kedua, metode stabilisasi/ solidifikasi (S/S) telah lama digunakan untuk menstabilkan limbah B3. Metode S/S sangat berguna untuk penanganan logam berat yang tertampung dalam lumpur dan limbah anorganik

(Chang *et al.*, 1993). Metode ini diharapkan mampu menangani limbah merkuri pada *tailing* karena memiliki keunggulan lebih ekonomis dan berwawasan lingkungan dibandingkan dengan alternatif insinerasi tanah yang tercemar (Trihadiningrum, 2016). Penanganan dengan proses S/S dikatakan berhasil bila dihasilkan produk limbah yang kuat dan tidak meluluhkan logam dalam jangka waktu pendek maupun panjang (Utomo dan Laksono, 2007).

Berdasarkan hasil penelitian S/S timbunan *tailing* pertambangan emas rakyat Kulon Progo menggunakan semen portland oleh Pamayo dan Trihadiningrum (2015), nilai TCLP untuk merkuri pada sampel timbunan *tailing* aktif dan timbunan *tailing* tidak aktif lebih rendah dari 0,0005 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa S/S merkuri dengan semen portland telah memenuhi baku mutu. Hanya saja, sebuah penelitian melaporkan bahwa dalam proses S/S memang ada sebagian endapan merkuri oksida (HgO) di semen *portland* (McWhinney *et al.*, 1990). Namun, ada masalah terkait penanganan berbasis semen dari limbah yang mengandung merkuri, yaitu diyakini bahwa merkuri memiliki potensi kuat untuk menguap dari lumpur padat semen (Hamilton dan Bowers, 1997). Hal ini disebabkan unsur merkuri memiliki volatilitas yang tinggi pada suhu kamar (López *et al.*, 2008).

Oleh karena itu, diperlukan suatu proses yang efektif menstabilkan unsur merkuri menjadi senyawa yang stabil menggunakan bahan aditif dengan biaya terjangkau dan/atau beroperasi secara ekonomis baik pada skala kecil maupun besar. Ortego (1990) mempelajari pengaruh penambahan bahan aditif, misalnya sulfida, fosfat dan lateks pada proses S/S terhadap timbal, kadmium dan kromium. Ditemukan bahwa penambahan fosfat akan menurunkan tingkat peluluhan logam dimana timbal adalah logam yang terkena efek paling besar. Temuan ini mendukung hipotesis bahwa pengendapan logam, seperti garam fosfat, dapat meningkatkan keberhasilan proses S/S.

Merkuri terwujud dalam bentuk kimia yang berbeda, yang disebut spesies. Spesies merkuri memiliki perbedaan dalam hal sifat fisik-kimia (kelarutan dalam air, volatilitas, interaksi permukaan, ikatan atau perilaku pembentukan kompleks, dan lain-lain) dan dinamika lingkungan yang dihasilkan. Merkuri memiliki tiga keadaan oksidasi stabil, yaitu Hg^0 , Hg^{1+} , dan Hg^{2+} (Richard, 2016). Spesies

anorganik Hg^{2+} (misalnya, HgCl_2) jelas lebih mudah larut daripada unsur Hg^0 (Biester *et al.*, 2002). Oleh karena itu, sebelum menstabilkan merkuri yang terkandung dalam *tailing* perlu diketahui spesies merkuri dalam bentuk Hg^0 , Hg^{1+} , dan Hg^{2+} untuk mengetahui jenis dan dosis bahan aditif yang akan ditambahkan melalui proses spesiasi.

Pada sebuah penelitian tentang usaha stabilisasi di Kumla, Swedia, kondisi yang menguntungkan untuk konversi merkuri menjadi cinnabar (bentuk merkuri sulfida yang mudah larut dan mineral yang terbentuk secara alami) ditemukan. Dalam studi difusi merkuri jangka panjang, ditemukan bahwa kelarutan air merkuri banyak variasi, dari 0,05 sampai $5 \mu\text{molL}^{-1}$. Untuk dapat mempelajari kelarutan merkuri sedetail mungkin metode spesiasi dikembangkan dan diverifikasi (Hagelberg, 2004).

Konstanta kesetimbangan yang telah ditentukan untuk berbagai reaksi kompleks/ mineral dari semua ion yang relevan biasanya mendominasi larutan kimia (unsur utama, misalnya Na, Ca, Mg, dan lain-lain) dan juga banyak unsur termasuk merkuri (Powell *et al.*, 2005). Bila konsentrasi unsur dan parameter kunci lainnya (pH dan suhu) diukur, komposisi hidrokimia sampel air dalam hal spesiasi unsur dapat dihitung pada kesetimbangan termodinamika dengan memecahkan sistem persamaan linear. Pada permulaan pemodelan geokimia semua perhitungan harus dilakukan dengan tangan (Garrels dan Mackenzie, 1967). Namun, saat ini beberapa program komputer dapat menyelesaikan persamaan linear atau sistem persamaan non-linear dengan ratusan parameter dalam hitungan detik. Diantara program *software* yang paling sering digunakan untuk pemodelan geokimia adalah PHREEQC (Parkhurst dan Apello, 2013), Workbench[®] Geochemist[®] (Bethke dan Yeakel, 2016), WHAM (Tipping *et al.*, 2011), dan Visual MINTEQ (Gustafsson, 2013). Metode spesiasi dengan pemodelan Visual MINTEQ akan digunakan dalam penelitian ini karena tidak memperhatikan bahan organik yang terkandung dalam limbah. Selain itu metode tersebut mudah dioperasikan dan diperoleh.

Setelah proses spesiasi merkuri, stabilisasi merkuri bisa dilakukan dengan proses presipitasi. Proses presipitasi atau pengendapan dalam pengolahan limbah B3 banyak diaplikasikan untuk penurunan kadar ion logam berat. Prinsip pengendapan adalah dengan menambahkan basa untuk mencapai tingkat pH

dimana terjadi pengendapan hidroksida logam secara optimum. Selain dengan penambahan basa, pengendapan logam berat dapat pula dilakukan dengan penambahan garam sulfida (S^{2-}) (LaGrega *et al.*, 2001).

Dari berbagai senyawa merkuri, merkuri sulfida (HgS) merupakan bentuk kimiawi paling stabil (López *et al.*, 2010). Merkuri sulfida adalah senyawa kimia yang lebih disukai untuk merkuri dalam penyimpanan jangka panjang karena sifat pelindiannya rendah dan tekanan uapnya lebih rendah dari senyawa lainnya (López *et al.*, 2008). Karena kelarutan merkuri sulfida yang sangat rendah (0,017 mg/L pada 18 °C), sulfida harus menjadi agen efektif untuk menstabilkan merkuri dalam limbah. Dilaporkan bahwa merkuri sebagai merkuri sulfida tidak mengeluarkan uap merkuri (Hamilton dan Bowers, 1997).

Dalam proses yang terjangkau luas, merkuri bereaksi dengan bubuk sulfur dan/atau cairan sulfur (polisulfida) untuk membentuk merkuri sulfida dan dianggap sebagai *Best Demonstrated Available Technology* (BDAT) (Gorin *et al.*, 1994). Selain itu, menurut Blanchard (1936), unsur merkuri dapat bereaksi dengan bubuk sulfur membentuk merkuri sulfida yang stabil.

Sebuah penelitian dilakukan oleh Piao dan Bishop (2006) tentang stabilisasi limbah yang mengandung merkuri dengan menggunakan sulfida pada variasi pH dan rasio molar sulfida/merkuri. Ditemukan bahwa stabilisasi merkuri yang paling efektif terjadi pada pH 6 dikombinasikan dengan rasio molar sulfida/merkuri 1, dimana efisiensi stabilisasi limbah mencapai 98%.

Oleh karena itu, penelitian ini sangat penting untuk mendapatkan informasi mengenai penanganan limbah *tailing* tercemar merkuri yang tidak terkelola dengan baik pada pertambangan emas di Desa Kalirejo, Kecamatan Kokap, Kabupaten Kulon Progo dengan metode penambahan sulfur, sulfida dan basa.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah yang mendasari penelitian ini adalah :

1. Bagaimana persentase konsentrasi merkuri dalam bentuk unsur dan ionik pada *tailing* tambang emas rakyat berdasarkan metode kimiawi?
2. Bagaimana spesies merkuri ionik pada *tailing* tambang emas rakyat dengan metode pemodelan Visual MINTEQ?

3. Bagaimana efisiensi stabilisasi merkuri pada *tailing* tambang emas rakyat dengan metode presipitasi penambahan sulfur dan sulfida?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang akan dicapai dalam penelitian ini adalah :

1. Menentukan persentase konsentrasi merkuri dalam bentuk unsur dan ionik pada *tailing* tambang emas rakyat berdasarkan metode kimiawi.
2. Menentukan spesies merkuri ionik pada *tailing* tambang emas rakyat dengan metode pemodelan Visual MINTEQ.
3. Membandingkan efisiensi stabilisasi merkuri pada *tailing* tambang emas rakyat dengan metode presipitasi penambahan sulfur dan sulfida.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diharapkan dapat diperoleh dari penelitian ini adalah :

1. Memberikan informasi ilmiah tentang persentase konsentrasi merkuri dalam bentuk unsur dan ionik pada *tailing* tambang emas rakyat dari Desa Kalirejo, Kecamatan Kokap, Kabupaten Kulon Progo.
2. Mendapatkan alternatif pengolahan *tailing* mengandung merkuri dengan teknik presipitasi.

1.5 Ruang Lingkup

Ruang lingkup yang membatasi penelitian ini adalah :

1. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium dan dilaksanakan di Laboratorium Limbah Padat dan B3, Departemen Teknik Lingkungan, FTSLK-ITS.
2. *Database* yang digunakan pada program Visual MINTEQ adalah total konsentrasi merkuri, kekuatan ionik, pH, dan suhu *tailing*.
3. Bahan aditif yang digunakan pada presipitasi merkuri dengan penambahan sulfida adalah larutan Na₂S dengan konsentrasi 0,67%.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Proses Amalgamasi

Emas merupakan salah satu sumber daya bahan galian (mineral) yang bersifat sekali ambil akan habis (*non renewable resources*), dan tidak dapat diperbaharui atau dipulihkan kembali. Untuk itu diperlukan pengelolaan yang tepat dan terencana, serta memperhatikan konservasi mineral untuk generasi yang akan datang (Widodo dan Aminuddin, 2011). Pada usaha pertambangan logam mulia dengan metoda pengolahan amalgamasi, merkuri atau *quicksilver* (berbentuk cair) digunakan dalam jumlah besar sebagai bahan pelarut/penangkap emas dan perak (Jensen *et al.*, 1981).

Penambangan emas dilakukan dengan sistem tambang bawah tanah dengan membuat lubang bukaan mendatar berupa terowongan (*tunnel*) atau terowongan buntu (*adit*) dan lubang bukaan vertikal berupa sumuran (*shaft*) sebagai jalan masuk ke dalam tambang. Penambangan dilakukan secara selektif untuk memilih bijih yang mengandung emas, baik yang berkadar rendah maupun yang berkadar tinggi. Hasil penambangan bijih emas yang berkadar tinggi diolah dengan metode amalgamasi, yaitu proses pengikatan logam emas dari bijih tersebut dengan menggunakan merkuri dalam tabung yang disebut sebagai *gelundung* (*amalgamator*). *Amalgamator* selain berfungsi sebagai tempat proses amalgamasi juga berperan dalam mereduksi ukuran bijih emas dari yang berukuran kasar (<1 cm) hingga menjadi berbutir halus (80-200 *mesh*) dengan media gerus berupa batangan besi. *Amalgamator* tersebut dapat diputar dengan tenaga penggerak air sungai melalui kincir atau tenaga listrik (dinamo). Selanjutnya dilakukan pencucian dan pendulangan untuk memisahkan amalgam (perpaduan logam emas/perak dengan merkuri) dari ampas (*tailing*). Amalgam yang diperoleh diproses melalui pembakaran untuk memperoleh perpaduan logam emas-perak (*bullion*). Selanjutnya dilakukan pemisahan antara logam emas (Au) dari logam perak (Ag) dengan menggunakan larutan perak nitrat (Widodo dan Aminuddin, 2011).

Pengolahan bijih emas dengan metode amalgamasi adalah cara pengolahan bijih emas yang paling sederhana dibandingkan dengan metode pengolahan emas lainnya, seperti metode flotasi maupun metode pelindian termasuk sianidasi. Di samping murah biaya operasionalnya, juga mudah dalam pemasaran produknya karena baik masih dalam bentuk amalgam, maupun *bullion* sudah bisa dipasarkan dengan harga standar berdasarkan kualitas produk dan harga pasar logam emas murni dunia internasional pada saat itu. Oleh karena itu, metode amalgamasi ini menjadi pilihan utama bagi pertambangan skala kecil (pertambangan rakyat) pada umumnya.

Ada dua jenis metode amalgamasi, yaitu amalgamasi cara langsung dan tidak langsung. Dalam amalgamasi cara langsung semua material (bijih emas, media giling, kapur tohor, air, dan air raksa) dimasukkan secara bersamaan pada awal proses, sehingga proses penghalusan bijih emas dan pengikatan emas oleh air raksa terjadi secara bersamaan. Metode amalgamasi cara langsung ini kurang efektif dengan beberapa alasan, yaitu memerlukan jumlah air raksa relatif lebih banyak, air raksa yang digunakan cepat rusak menjadi butir-butir kecil/*flouring* (Peele, 1956), sehingga daya ikat air raksa terhadap emas kurang, dan butir-butir air raksa yang kecil mudah terbuang bersama ampas sewaktu dilakukan pendulangan memisahkan ampas dengan amalgam. Akibatnya, metode ini menghadapi dua permasalahan utama, yaitu kehilangan air raksa yang cukup tinggi dan perolehan emas yang rendah. (Widodo, 2008). Perbedaannya dengan cara tidak langsung bahwa pengolahan bijih emas dengan metode amalgamasi tidak langsung dapat memperoleh hasil logam emas lebih besar dan kehilangan merkuri lebih sedikit bahwa bijih emas tidak langsung dimasukkan ke *amalgamator*, tetapi dilakukan pencucian bijih emas terlebih dahulu (Widodo dan Aminuddin, 2011).

2.2 Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3)

Badan Perlindungan Lingkungan Amerika Serikat (EPA, *Environmental Protection Agency*) mendefinisikan limbah sebagai hasil proses produksi yang memenuhi salah satu atau lebih karakteristik, yaitu mudah terbakar, korosif, reaktif dan toksik. Adapun berdasarkan PP No. 101 Tahun 2014 Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3), limbah beracun adalah sisa suatu usaha

dan/atau kegiatan yang mengandung B3. Sementara Bahan Berbahaya dan Beracun (B3) adalah zat, energi, dan/atau komponen lain yang karena sifat, konsentrasi, dan/atau jumlahnya, baik secara langsung maupun tidak langsung, dapat mencemarkan dan/atau merusak lingkungan hidup, dan/atau membahayakan lingkungan hidup, kesehatan, serta kelangsungan hidup manusia dan makhluk hidup lain. Penentuan karakteristik beracun ditentukan melalui TCLP, uji toksikologi LD₅₀, dan uji sub-kronis.

a. Penentuan karakteristik beracun melalui TCLP

1. Limbah diidentifikasi sebagai limbah B3 kategori 1 jika limbah memiliki konsentrasi zat pencemar lebih besar dari TCLP-A sebagaimana tercantum dalam Lampiran III yang merupakan bagian tidak terpisahkan dari Peraturan Pemerintah ini.
2. Limbah diidentifikasi sebagai limbah B3 kategori 2 jika limbah memiliki konsentrasi zat pencemar sama dengan atau lebih kecil dari TCLP-A dan lebih besar dari TCLP-B sebagaimana tercantum dalam lampiran III yang merupakan bagian tidak terpisahkan dari Peraturan Pemerintah ini.

b. Uji Toksikologi LD₅₀

Limbah diidentifikasi sebagai limbah B3 kategori 2 jika memiliki nilai lebih besar dari uji toksikologi LD₅₀ oral 7 hari dengan nilai lebih kecil atau sama dengan 50 mg/kg berat badan pada hewan uji mencit dan lebih kecil atau sama dari uji toksikologi LD₅₀ oral 7 hari dengan nilai lebih kecil atau sama dengan 5000 mg/kg berat badan pada hewan uji mencit. Nilai uji toksikologi LD₅₀ dihasilkan dari uji toksikologi, yaitu penentuan sifat akut limbah melalui uji hayati untuk mengukur hubungan dosis-respon antara limbah dengan kematian hewan uji. Nilai uji toksikologi LD₅₀ diperoleh dari analisis probit terhadap hewan uji.

c. Sub-kronis

Limbah diidentifikasi sebagai limbah B3 kategori 2 jika uji toksikologi sub-kronis pada hewan uji mencit selama 90 hari menunjukkan sifat racun *sub*-kronis, berdasarkan hasil pengamatan terhadap pertumbuhan, akumulasi atau biokonsentrasi, studi perilaku respon antar individu hewan uji, dan/atau histopatologis.

2.3 Logam Berat

Logam berat biasanya didefinisikan berdasarkan sifat-sifat fisiknya dalam keadaan padat dengan karakteristik sebagai berikut; memiliki kerapatan relatif (spesifikasi gravitasi) yang sangat besar atau lebih dari 4, mempunyai nomor atom 22-34 dan 40-50 serta unsur-unsur lantanida dan aktinida, mempunyai respon biokimia khas/spesifik pada organisme hidup. Logam berat adalah komponen alamiah lingkungan yang mendapatkan perhatian berlebih. Hal ini karena logam berat masuk ke dalam tanah dalam jumlah yang semakin meningkat dan juga bahaya yang mungkin ditimbulkan. Menurut Darmono (1995), daftar urutan toksisitas logam paling tinggi ke paling rendah terhadap manusia yang mengkonsumsi ikan adalah sebagai berikut $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Ag^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > As^{2+} > Cr^{2+} > Sn^{2+} > Zn^{2+}$. Menurut Kementrian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990), sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan ke dalam 3 kelompok, yaitu:

- a. Bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn.
- b. Bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co.
- c. Bersifat toksik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe.

Adanya logam berat di perairan, dapat berbahaya secara langsung terhadap kehidupan organisme, dan berpengaruh secara tidak langsung terhadap kesehatan manusia. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat logam berat (KPPL DKI Jakarta, 1997) yaitu:

1. Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai.
2. Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan, lalu akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut.
3. Mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air.

Di samping itu sedimen mudah tersuspensi karena pergerakan massa air yang akan melarutkan kembali logam yang dikandungnya ke dalam air, sehingga menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu.

2.4 Merkuri

Pada dasarnya, merkuri adalah unsur logam yang sangat penting dalam teknologi di abad modern saat ini. Merkuri adalah unsur yang mempunyai nomor atom ($NA = 80$) serta mempunyai massa molekul relatif ($MR = 200,59$). Merkuri diberikan simbol kimia merkuri atau Hg, yang merupakan singkatan yang berasal dari Bahasa Yunani *Hydragyrum*, yang berarti cairan perak. Bentuk fisik dan kimianya sangat menguntungkan karena merupakan satu-satunya logam yang berbentuk cair dalam temperatur kamar ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), titik bekunya paling rendah ($-39\text{ }^{\circ}\text{C}$). Merkuri mempunyai kecenderungan menguap lebih besar, mudah bercampur dengan logam-logam lain menjadi logam campuran (amalgam/alloy), juga dapat mengalirkan arus listrik sebagai konduktor baik tegangan arus listrik tinggi maupun tegangan arus listrik rendah (Alfian, 2006).

Semua mineral merkuri terbentuk dari larutan hidrotermal di dalam segala jenis batuan yang diakibatkan oleh kegiatan vulkanisma tersier. Merkuri juga dapat terbentuk sebagai unsur jejak (*trace element*) pada kebanyakan cebakan mineral lainnya. Mineral-mineral yang mengandung merkuri adalah cinnabar, metasinabarit, kalomel, terlinguait, eglestonit, montroidit, dan merkuri murni (Jensen *et al.*, 1981). Merkuri sering dimanfaatkan untuk berbagai peralatan ilmiah, seperti termometer, barometer, termostat, lampu *fluorescent*, obat-obatan, insektisida, dsb. Emas dan perak adalah logam yang dapat terlarut dengan merkuri, sehingga merkuri dipakai untuk mengikat emas dalam proses pengolahan bijih sulfida mengandung emas (proses amalgamasi). Amalgam merkuri-emas dipanaskan sehingga merkuri menguap meninggalkan logam emas dan campurannya (Setiabudi, 2005).

Merkuri oleh Clarkson (1976) dapat digolongkan sebagai merkuri organik dan anorganik sebagai berikut:

Anorganik

Logam	Hg°
Garam merkurous	Hg_2Cl_2
Garam merkurik	HgCl_2

Organik

Senyawa alkil merkuri	CH_3HgCl
Senyawa aril merkuri	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$
Senyawa alkoksiaril merkuri	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{HgCl}$

Merkuri anorganik terdiri dari raksa unsur dan garam merkurous dan merkurik yang dapat terurai. Merkuri yang bersifat molekul dan terikat dengan atom karbon disebut merkuri organik. Rantai pendek merkuri alkil, aril, dan alkoksialkil termasuk dalam kumpulan ini (Clarkson, 1976). Ikatan merkuri karbon adalah stabil karena aktivitas merkuri yang rendah terhadap oksigen (Friberg *et al.*, 1979).

Bentuk kimia merkuri mempunyai pengaruh terhadap pengendapannya. Secara umum ada tiga bentuk merkuri (Hammond dan Beliles, 1980), yaitu:

a. Unsur Merkuri (Hg^0)

Mempunyai tekanan uap yang tinggi dan sukar larut dalam air. Pada suhu kamar kelarutannya kira-kira 60 mg/L dalam air dan antara 5-50 mg/L dalam lipida. Bila ada oksigen, merkuri diasamkan langsung ke dalam bentuk ionik. Uap merkuri terwujud dalam bentuk monoatom yang apabila terserap ke dalam tubuh akan dibebaskan ke dasar alveolar.

b. Merkuri Anorganik (Hg^{2+} dan Hg_2^{2+})

Merkuri anorganik Hg^{2+} lebih reaktif dari Hg_2^{2+} . Contoh HgCl_2 sangat larut dalam air dan sangat toksik, sebaliknya HgCl tidak larut dan kurang toksik. Hg^{2+} dapat membentuk kompleks dengan ligan organik, terutama golongan sulfhidril.

c. Merkuri Organik

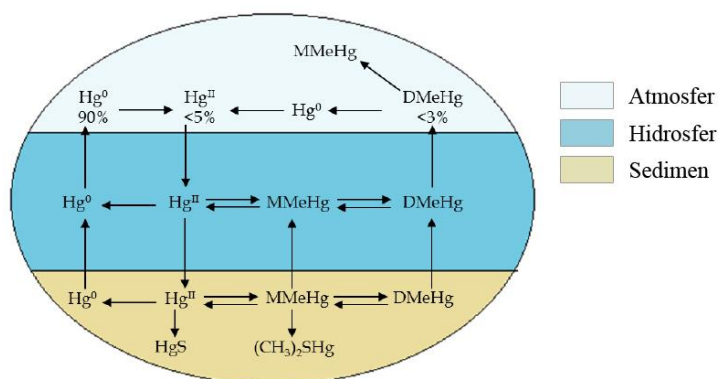
Merkuri organik adalah senyawa merkuri yang terikat dengan satu logam karbon, contohnya metil merkuri. Saluran pernapasan merupakan jalan utama penyerapan raksa dalam bentuk unsur. Persen pengendapan dan akumulasinya tinggi, kurang lebih 80%, karena sifatnya yang larut di dalam lipida (Berlin, 1979). Metil merkuri merupakan merkuri organik yang selalu menjadi perhatian serius dalam toksikologi. Ini karena metil merkuri dapat diserap secara langsung melalui pernapasan dengan kadar penyerapan 80%. Uapnya dapat menembus membran paru-paru dan apabila terserap ke tubuh, ia akan

terikat dengan protein sulfhidril seperti sistein dan glutamin. Di dalam darah, 90% dari metil merkuri diserap ke dalam sel darah merah dan metil merkuri dijumpai dalam rambut.

Banyak industri yang menggunakan raksa atau merkuri. Di antara industri tersebut, masih banyak juga yang pembuangan limbahnya belum memenuhi syarat, sehingga dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Sebagai contoh, pabrik plastik dan pabrik sabun dan juga kosmetik. Pabrik plastik menggunakan merkuri dalam proses produksinya. Industri sabun dan kosmetik juga ada yang menggunakan merkuri sebagai campuran bahan antiseptik. Demikian juga amalgam untuk penambalan gigi dan berbagai fungisida dalam bidang pertanian. Gejala keracunan merkuri ditandai dengan sakit kepala, sukar menelan, penglihatan kabur, dan daya ingat menurun. Selain itu, orang yang keracunan merkuri merasa tebal di bagian kaki dan tangannya, mulut terasa tersumbat, gusi membengkak dan sering disertai diare. Kematian akan terjadi karena kondisi tubuh yang makin lemah (Kristianingrum, 2007).

Merkuri sebagai unsur ataupun ionnya dalam larutan merupakan bahan beracun berbahaya. Oleh karena itu, limbah yang mengandung merkuri dengan segala bentuk juga merupakan limbah yang beracun. Batas konsentrasi ion merkuri yang diperbolehkan sangat kecil, dalam satuan ng/mL. Upaya untuk mengetahui konsentrasi merkuri dalam suatu limbah bersifat membahayakan atau tidak, memerlukan metode analisis yang dapat menjangkau analit dalam jumlah yang relatif kecil (Kristianingrum, 2007).

Berikut distribusi spesies merkuri pada atmosfer, hidrosfer, dan sedimen.



Gambar 2.1 Distribusi spesies merkuri di atmosfer, hidrosfer dan sedimen (Leopold *et al.*, 2010)

2.5 Reaksi Unsur Merkuri (Merkuri (0))

Berikut reaksi-reaksi yang dapat terjadi pada unsur merkuri.

1. Sulfur

Menurut Blanchard (1936), unsur merkuri dapat bereaksi dengan sulfur membentuk endapan merkuri (II) sulfida yang stabil dan berwarna hitam seperti yang dituliskan pada persamaan reaksi berikut:



2. Natrium hidroksida

Menurut Pigaard (2017), unsur merkuri tidak bereaksi dengan basa pada kondisi normal.

3. Air

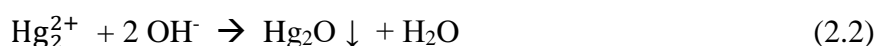
Menurut Pilgaard (2017), unsur merkuri tidak bereaksi dengan air pada kondisi normal

2.6 Reaksi Ion Merkuri (I)

Berikut reaksi-reaksi yang dapat terjadi pada ion merkuri (I).

1. Natrium hidroksida

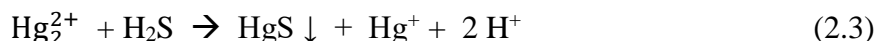
Menurut Vogel (1990), merkuri (I) dapat bereaksi dengan hidroksida membentuk endapan hitam merkuri (I) oksida seperti yang dituliskan pada persamaan reaksi berikut:



Endapan Hg_2O tidak larut dalam reagen yang berlebih tetapi mudah larut dalam asam nitrat encer.

2. Hidrogen sulfida

Menurut Pigaard (2017), merkuri (I) dapat bereaksi dengan hidrogen sulfida membentuk endapan merkuri (II) sulfida berwarna hitam.



Endapan merkuri (II) sulfida hanya bisa dilarutkan dalam campuran HCl dan HNO_3 pekat, Na_2ClO_3 dalam kondisi asam, atau Na_2S dalam kondisi basa.

2.7 Reaksi Ion Merkuri (II)

Berikut reaksi-reaksi yang dapat terjadi pada ion merkuri (I).

1. Natrium hidroksida

Menurut Pilgaard (2017), ion merkuri (II) dapat bereaksi dengan hidroksida dalam kondisi dingin membentuk endapan HgO berwarna kuning.



2. Hidrogen Sulfida

Menurut Vogel (1990), reaksi ion merkuri (II) dengan hidrogen sulfida dalam suasana netral atau asam encer membentuk endapan hitam yang merupakan campuran dari merkuri (II) sulfida dan logam merkuri. Berikut persamaan reaksinya:



Natrium sulfida (tak berwarna) melarutkan merkuri (II) sulfida (tetapi tidak mempengaruhi logam merkuri) membentuk suatu kompleks disulfomerkurat (II):



Setelah mengeluarkan logam merkuri dengan menyaring, merkuri (II) sulfida hitam dapat diendapkan lagi dengan mengasamkan dengan asam mineral encer:

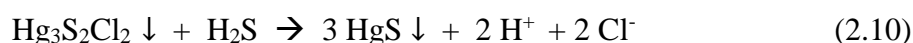


Natrium disulfida (kuning) melarutkan merkuri maupun merkuri (II) sulfida:



3. Hidrogen sulfida dengan asam klorida encer

Menurut Vogel (1990), reaksi ion merkuri (II) dengan hidrogen sulfida (gas atau larutan air jenuh) dengan asam klorida encer, mula-mula akan terbentuk endapan putih merkuri (II) klorosulfida (2.9), yang terurai bila ditambahkan hidrogen sulfida lebih lanjut, dan akhirnya terbentuk endapan hitam merkuri (II) sulfida (2.10).



Merkuri (II) sulfida merupakan salah satu endapan yang paling sedikit larut ($K_s = 4 \times 10^{-54}$). Endapan ini tidak larut dalam air, asam nitrat encer panas, hidroksida, alkali atau amonium sulfida (tak berwarna). Natrium sulfida (2 M) melarutkan endapan merkuri (II) sulfida membentuk ion kompleks disulfomerkurat (II):



Dengan menambahkan amonium klorida pada larutan, merkuri (II) sulfida mengendap lagi. Adapun campuran HCl dan HNO_3 dapat melarutkan endapan HgS sebagaimana reaksi berikut:



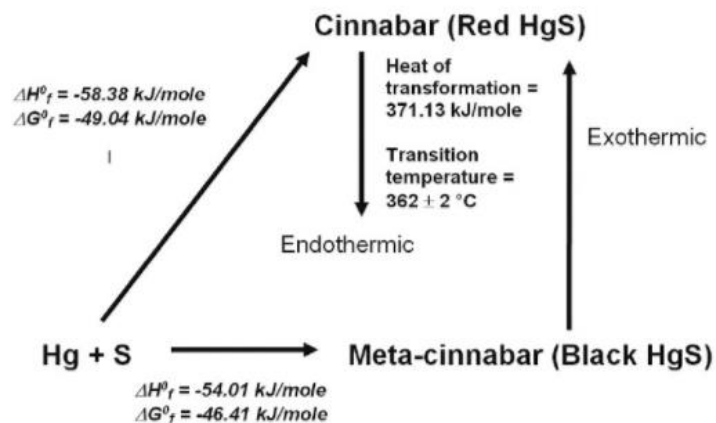
2.8 Merkuri Sulfida

Sebagai senyawa merkuri dalam bidang geologi, merkuri sulfida merupakan salah satu pilihan yang paling menguntungkan. Hal ini disebabkan merkuri sulfida bersifat stabil sehingga tidak mudah terpapar ke lingkungan yang berpotensi mencemari lingkungan. Ada dua modifikasi HgS: merah (cinnabar atau α -HgS) dan hitam (metacinnabar β -HgS). Kedua bentuk tersebut telah ditemukan sebagai mineral yang stabil di kerak bumi sebagaimana terlihat pada Gambar 2.2. Dalam air asin panas, metacinnabar berbentuk kristal dan berubah menjadi cinnabar yang lebih stabil. Hubungan stabilitas dan pembentukan cinnabar dan metacinnabar belum banyak dipahami dengan baik. Cinnabar dan metacinnabar diasumsikan terbentuk sebagai endapan bijih merkuri di alam. Cinnabar atau merkuri sulfida merah (α -HgS) dianggap sebagai modifikasi HgS yang stabil. Namun, hasil penelitian tentang HgS menunjukkan bahwa HgS merah (cinnabar) membentuk HgS hitam (metacinnabar) pada 386 °C dan satu atmosfer. Inversi relatif cepat dan reversibel. Dengan adanya sejumlah kecil zat besi atau pengotor lainnya, terjadi reaksi kesetimbangan antara kedua bentuk HgS. Hubungan termodinamika antara metacinnabar dan cinnabar dan energi aktivasinya selama reaksi ditunjukkan pada Gambar 2.3. Secara umum, pembentukan HgS secara jelas menunjukkan bahwa kondisi stabil terjadi pada suhu tinggi yaitu di atas 350 °C (tanpa oksigen). Reaksi juga terjadi pada suhu rendah yang membentuk metacinnabar dari unsur merkuri

dan bubuk sulfur padat dan membentuk cinnabar yang stabil pada 345 °C (Chiriki, 2010).



Gambar 2.2 Metacinnabar (β -HgS) (kiri) dan cinnabar (α -HgS) (kanan)



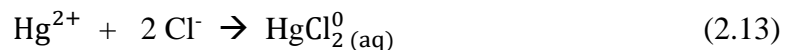
Gambar 2.3 Data termodinamika untuk proses reaksi pembentukan HgS

2.9 Spesiasi Merkuri

Spesiasi secara umum merupakan proses pemisahan dengan teknik pembagian tahapan proses yang dilakukan untuk memberikan spesifisitas maupun selektifitas agar didapatkan metode yang cukup baik untuk pemisahan logam dari sedimen (Fergusson, 1994). Merkuri dalam bentuk unsur ataupun ionnya sudah merupakan racun dalam jumlah yang kecil. Oleh karena itu, perlu dilakukan pengkajian terhadap keberadaan spesies merkuri yang dalam jumlah kecil dengan suatu metode analisis spesiasi merkuri yang tepat, sehingga dapat mendeteksi keberadaan spesies merkuri tersebut (Kristianingrum, 2007).

2.9.1 Pemodelan Spesiasi Merkuri

Pengukuran spesies merkuri pada larutan cair adalah hal yang menantang dan seringkali tidak mungkin dilakukan pada tingkat konsentrasi lingkungan (Skylberg, 2010). Oleh karena itu, pemodelan hidrogeokimia dapat menjadi alat yang berharga untuk menghitung distribusi spesies (Nordstrom *et al.*, 1979). Dengan menggunakan spesiasi, proses seperti transformasi spesies, pelarutan dan presipitasi (Delany, 1986), penyerapan (Gaines dan Thomas, 1953), kompleksitas permukaan (Dzombak dan Morel, 1990), dan reaksi yang dikontrol secara kinetika (Plummer *et al.*, 1978) dapat diprediksi dan bahkan transportasi reaktif (Yeh dan Tripathi, 1989) dapat dimodelkan. Pertama, konstanta pembentukan kompleks cair harus ditentukan dalam percobaan laboratorium dengan sistem biner kemurnian tinggi dalam kasus merkuri dan masing-masing ligan. Berdasarkan hukum aksi massa, konstanta ini dapat diterapkan untuk menghitung konsentrasi (lebih tepatnya: aktivitas termodinamika) kompleks tunggal dalam larutan dari konsentrasi (aktivitas) merkuri dan ligan pada kesetimbangan termodinamika. Contoh sederhana diberikan oleh persamaan berikut:



$$K = \frac{\{\text{HgCl}_2^0(\text{aq})\}}{\{\text{Hg}^{2+}\}\{\text{Cl}^-\}^2} \quad (2.14)$$

Dengan:

K = konstanta formasi kompleks

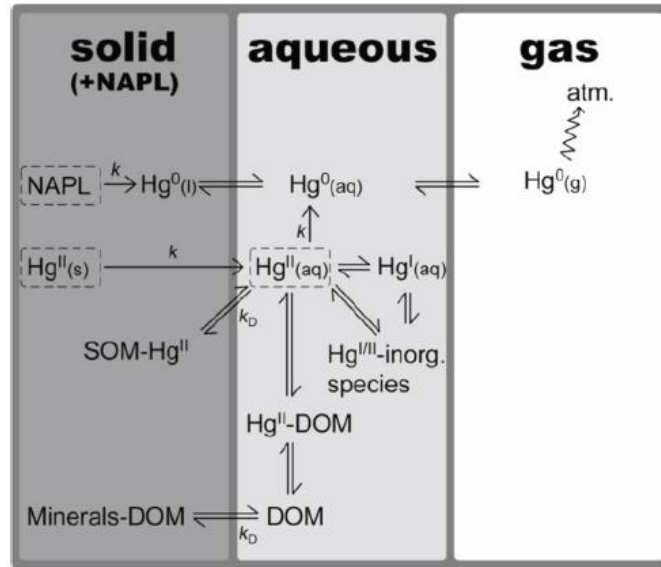
$\{x\}$ = aktivitas komponen x

Persamaan serupa dapat diatur untuk reaksi peleburan/presipitasi, penyerapan, dan redoks. Konstanta kesetimbangan yang telah ditentukan untuk berbagai reaksi kompleks/mineral dari semua ion yang relevan biasanya mendominasi larutan kimia (unsur utama, misalnya Na, Ca, Mg, dll) dan juga banyak unsur jejak, termasuk merkuri (Powell *et al.*, 2005). Bila konsentrasi unsur dan parameter kunci lainnya (pH, Eh, suhu) diukur, komposisi hidrokimia sampel air dalam hal spesiasi unsur dapat dihitung pada kesetimbangan termodinamika dengan memecahkan sistem persamaan linear. Pada permulaan pemodelan geokimia, semua perhitungan harus dilakukan dengan tangan (Garrels dan

Mackenzie, 1967) namun saat ini beberapa program komputer telah ada, yang dapat menyelesaikan persamaan linear atau sistem persamaan non-linear dengan ratusan parameter dalam hitungan detik. Di antara program perangkat lunak yang paling sering digunakan untuk pemodelan geokimia adalah PHREEQC (Parkhurst dan Apello, 2013), Workbench[®] Geochemist[®] (Bethke and Yeakel, 2016), WHAM (Tipping *et al.*, 2011), dan Visual MINTEQ (Gustafsson, 2013).

Pemodelan geokimia telah digunakan untuk memprediksi spesiasi merkuri di banyak kompartemen lingkungan yang berbeda seperti air sungai (Barringer *et al.*, 2010; Muresan *et al.*, 2011), danau (Wollenberg and Peters, 2009; Chiasson-Gould *et al.*, 2014), lahan basah (Reddy dan Aiken, 2001), dan larutan tanah (Tipping *et al.*, 2010). Berdasarkan model spesiasi juga lebih disempurnakan. Gemici *et al.* (2009) mengaplikasikan PHREEQC untuk menghitung indeks titik jenuh mineral merkuri dalam air tambang. Lin *et al.* (2011), menggunakan kompleksitas merkuri ke DOM (*Dissolve Oxygen Matter*) seperti yang diprediksi pada model geokimia (Visual MINTEQ dengan DOM submodel "*Stockholm Humic Model*") untuk menjelaskan korelasi merkuri terlarut dan DOC dalam air sungai yang terkontaminasi. Perilaku adsorpsi merkuri dan elemen jejak lainnya dipelajari secara *in situ* dalam pembentukan sedimen danau dan dibandingkan dengan hasil pemodelan geokimia, keduanya menunjukkan bahwa merkuri terikat terutama pada bahan organik (Feyte *et al.*, 2010). Selain proses kesetimbangan, juga pengaruh waktu, reaksi kinetik merkuri telah dimodelkan. Tingkat konstanta kinetik pelepasan merkuri oleh perubahan pH memicu desorpsi dan pelarutan mineral dalam akuifer (misalnya melalui intrusi CO₂) telah dipublikasi oleh Bearup *et al.* (2012). Konstanta ini memberikan batasan pada proses yang relevan untuk menyiapkan model transportasi reaktif. Model seperti itu dengan reaksi biogeokimia kinetik dan reaksi ekuilibrium telah diaplikasikan oleh Bessinger *et al.* (2012), yang mensimulasikan merkuri reaktif 1-D dan transportasi arsenik (As) dari endapan yang terkontaminasi melalui tutup sedimen *subaqueous*. Juga dengan menggabungkan pemodelan transportasi reaktif geo dan biokimia. Leterme *et al.* (2014), menerbitkan model transport reaktif kinetik tiga fasa yang mensimulasikan merkuri di tanah dengan menggabungkan model aliran tak jenuh (Hydrus-1D; Šimůnek *et al.*, 2008) dengan spesies merkuri, penyerapan, presipitasi

(PHREEQC), dan penguapan dalam pengintegrasian perangkat lunak (Jacques dan Šimůnek, 2010). Konsep model mereka digambarkan pada Gambar 2.1.



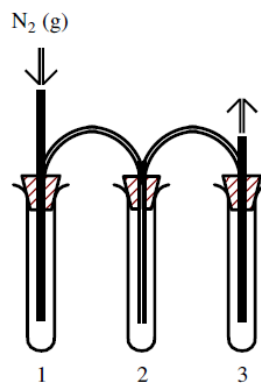
k = reaksi kinetik

k_D = koefisien penyerapan - - - sumber kontaminan Hg

Gambar 2.4 Model konseptual spesies merkuri dan reaksi dalam fase padat, cair, dan gas tanah seperti yang diterapkan pada model transportasi reaktif

2.9.2 Spesiasi Merkuri Metode Kimiawi

Konsep spesiasi merkuri dengan metode kimiawi menggunakan metode penguapan dan *penangkapan* merkuri. Larutan sampel merkuri dialiri dengan gas nitrogen menuju larutan perangkap. Larutan perangkap berfungsi untuk mengikat merkuri yang menguap dan akhirnya terikat dalam larutan oksidatif (KMnO_4) (Hagelberg, 2004).



Gambar 2.5 Skema spesiasi merkuri

Menurut Hagelberg (2004), hasil yang diharapkan setelah spresiasi adalah tabung 1 mengandung spesies merkuri terionisasi (Hg^{2+}) yang dilarutkan dalam fase cair, tabung 2 mengandung merkuri terionisasi jika ada (Hg^{2+} dalam fase gas), dan tabung 3 diharapkan mengandung unsur merkuri (Hg^0) yang diuapkan dari sampel larutan awal di tabung 1. Hg terlarut dianalisis dengan menggunakan AAS. Menurut Richard *et al.* (2016), *mass balance* spesiasi Hg ditunjukkan pada persamaan 2.15 berikut.

$$\text{Hg}_{\text{tot}} = \text{Hg} (0) + \text{Hg}_{\text{inorg}} \quad (2.15)$$

Dimana, Hg_{tot} = Hg terlarut total

$$\text{Hg}_{\text{inorg}} = \text{Hg}^{2+} \text{ anorganik}$$

$$\text{Hg} (0) = \text{total anorganik Hg}$$

Menurut Zhang, *et al.* (2012), mekanisme reaksi yang terjadi pada *penangkapan* merkuri di tabung 3 adalah sebagai berikut.



Masih menurut Zhang *et al.* (2012), bahwa hasil analisis massa keseimbangan merkuri setelah gas buang limbah merkuri dimurnikan dengan melewati larutan 4% KMnO_4 menunjukkan keberhasilan di atas 90% sehingga tingkat efisiensi penyisihan merkuri yang dilakukan pada eksperimen tersebut bisa diandalkan.

2.10 Metode Analisis Merkuri

Berbagai metode analisis merkuri antara lain adalah ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), NAA (*Neutron Activation Analysis*), CV-AAS (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*), dan ASV (*Anodic Stripping Voltammetry*). Spektrofotometer sinar tampak dalam perdagangan dijumpai sebagai *spectronic 20D*. *Spectronic 20D* adalah suatu instrumen untuk analisis yang lebih murah harga maupun biaya operasionalnya dan telah dimiliki oleh berbagai institusi. Dapat pula digunakan sebagai alat untuk menguji adanya merkuri dalam sampel. Larutan yang mengandung ion merkuri bersifat jernih dan tidak berwarna dalam konsentrasi rendah maupun konsentrasi yang tinggi. Agar dapat dianalisis dengan spektrofotometer sinar tampak, maka perlu ditambahkan pereaksi agar

menjadi larutan yang berwarna. Salah satunya adalah dengan membentuknya sebagai senyawa dithizonat (Kristianingrum, 2007).

Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Sulastri dan Susila (2006) menunjukkan bahwa proses pembentukan asosiasi ion dapat diterapkan pada analisis ion merkuri dalam larutan secara spektroskopi sinar tampak. Konsentrasi ion raksa dalam larutan yang dapat terdeteksi sepersepuluh dari yang tidak dibentuk sebagai asosiasi ion pada analisis secara spektroskopi dengan pembentukan asosiasi ion.

Pada dasarnya, penentuan unsur runtu merkuri sulit dilakukan. Hal ini disebabkan oleh volatilitas dari senyawa merkuri tersebut. Oleh karena itu perlu dilakukan metode basa dengan perlakuan asam (*acid treatment*). Merkuri juga sering terkontaminasi dengan reagen atau bahan-bahan di laboratorium. Sebaiknya merkuri dipisahkan terlebih dahulu sebelum dianalisis, di antaranya dengan elektrolisis, volatilisasi, dan ekstraksi ditizon. Cara terakhir ini paling sering digunakan. Dalam penentuannya digunakan pembentukan kompleks dengan ditizon atau dengan dinaftiltiokarbazon (Pinta, 1975).

Dewasa ini, salah satu metode analisis merkuri yang telah banyak dilakukan oleh para peneliti yaitu metode CV-AAS atau disebut juga metode pembentukan uap dingin. Metode CV-AAS ini hanya dapat digunakan khusus untuk atomisasi merkuri. Metode CV-AAS ini mempunyai keunggulan dalam hal selektivitas dan sensitivitas yang cukup baik untuk analisis merkuri total dalam sampel. Kelemahan metode CV-AAS adalah tidak dapat mendeteksi berbagai jenis merkuri yang ada dalam sampel. Untuk mengatasi hal ini, maka sampel sebelum dianalisis dengan metode CV-AAS terlebih dahulu dilakukan pemisahan, dengan tujuan untuk memisahkan berbagai jenis spesies merkuri yang ada. Pada proses pemisahan ini tentu saja diperlukan suatu pelarut yang benar-benar sesuai atau selektif. Pemilihan pelarut ini harus benar-benar diperhatikan, karena akan menentukan keberhasilan dari analisis. Pelarut yang digunakan biasanya pelarut organik seperti kloroform, karbon tetra klorida, dan n-heksana. Dengan cara ekstraksi diharapkan spesies merkuri organik (khususnya metil merkuri) akan berada dalam fasa organik; sedangkan merkuri anorganik akan berada dalam fasa air, yang selanjutnya dapat dianalisis dengan metode CV-AAS (Kristianingrum, 2007).

2.11 Stabilisasi

Stabilisasi merupakan salah satu mekanisme yang digunakan untuk mengatasi limbah logam berat ataupun pada proses remediasi lahan tercemar logam berat (Barth, 1990). Stabilisasi merupakan teknik mereduksi potensi bahaya limbah dengan tidak merubah sifat fisik dari material yang diolah (Desogus *et al.*, 2013). Stabilisasi dilakukan dengan penambahan bahan-bahan aditif tertentu yang bertujuan untuk mengurangi sifat-sifat berbahaya limbah B3 dengan cara merubah limbah B3 menjadi bentuk yang mempunyai laju migrasi kontaminan dan tingkat toksisitas serendah mungkin. Mekanisme stabilisasi dapat juga diartikan sebagai reaksi kimia yang dilangsungkan untuk menurunkan kemampuan pelindian dari kontaminan maupun tingkat mobilitasnya (Weitzman, 1990). Adapun menurut EPA (2000), stabilisasi merupakan proses yang melibatkan reaksi kimia yang digunakan untuk mengurangi keluarnya lindi dari limbah. Stabilisasi digunakan untuk melumpuhkan bahan berbahaya yang terkandung pada limbah, tetapi sifat fisik pada limbah tidak dapat diubah oleh proses stabilisasi.

2.12 Presipitasi atau Pengendapan

Proses presipitasi atau pengendapan dalam pengolahan limbah B3 banyak diaplikasikan untuk penurunan kadar ion logam berat. Prinsip pengendapan adalah dengan menambahkan basa untuk mencapai tingkat pH di mana terjadi pengendapan hidroksida logam secara optimum. Selain dengan penambahan basa, pengendapan logam berat dapat pula dilakukan dengan penambahan garam sulfida (S^{2-}). Hal tersebut dapat dilakukan dengan penambahan FeS untuk penurunan kadar ion-ion logam Cu, Ni, dan Zn. Hal ini memungkinkan, karena kelarutan FeS (10^{-5} mg/L) lebih tinggi dari CuS, NiS, dan ZnS. Sebelum FeS ditambahkan, pH limbah diatur hingga 7-8 (Trihadiningrum, 2016).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 3

METODE PENELITIAN

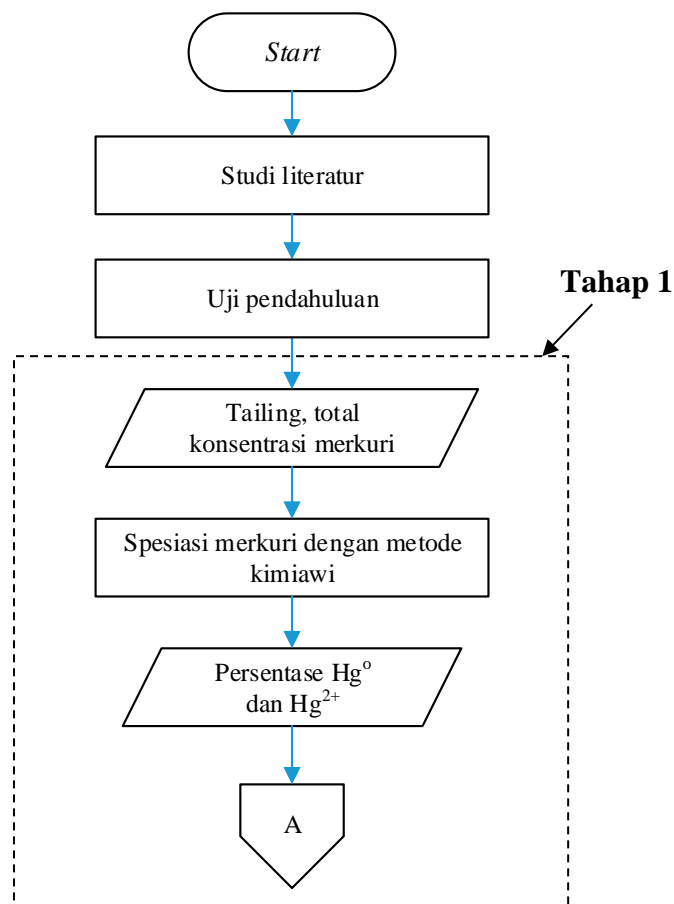
3.1 Metode Penelitian

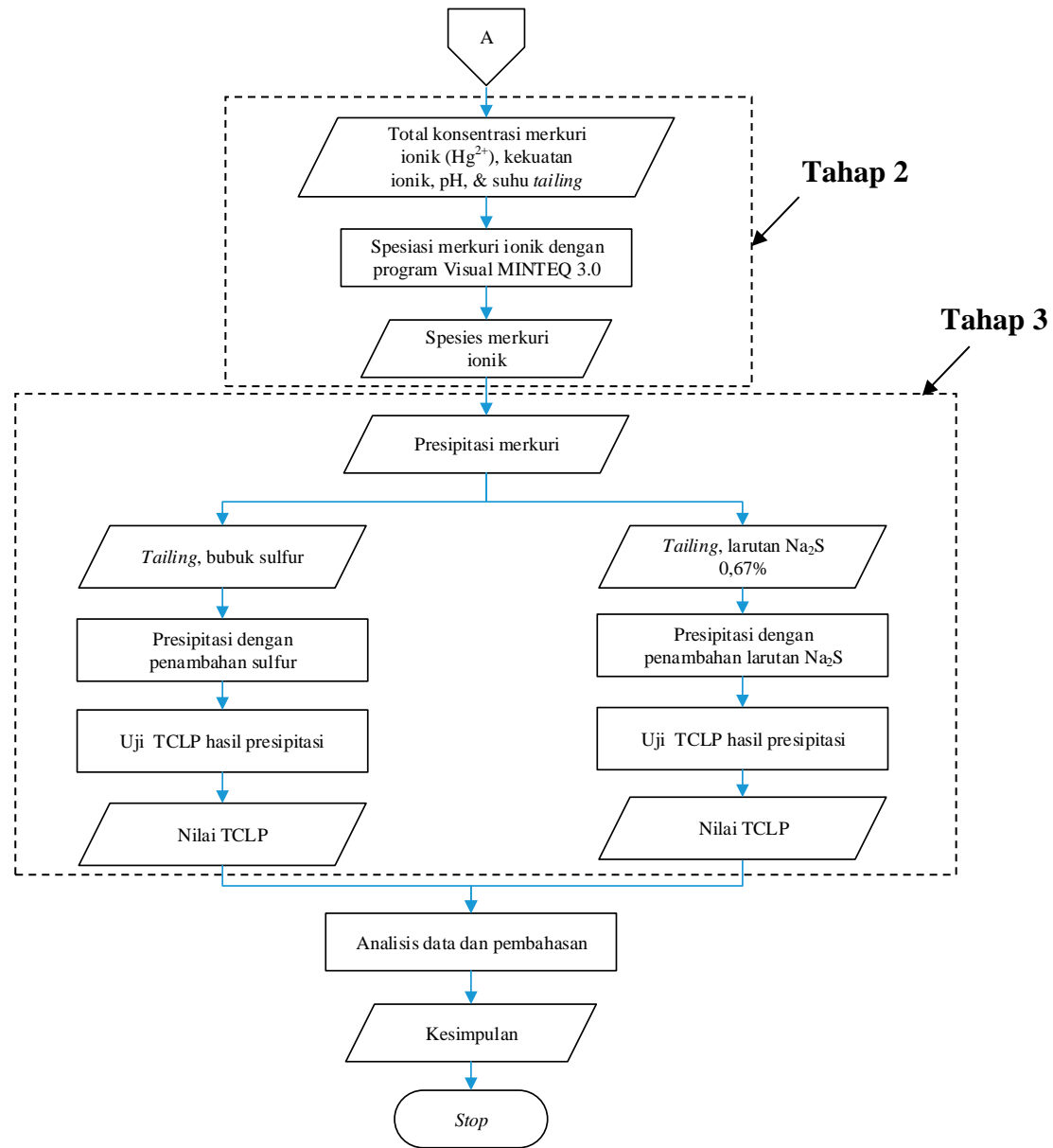
Metode penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah metode pendekatan kuantitatif. Ada tiga tahap dalam penelitian ini, yaitu:

1. **Tahap 1:** Spesiasi merkuri dalam bentuk unsur dan ionik pada *tailing* tambang emas rakyat dengan metode kimiawi.
2. **Tahap 2:** Spesiasi merkuri ionik pada *tailing* tambang emas rakyat dengan metode pemodelan Visual MINTEQ 3.0.
3. **Tahap 3:** Presipitasi merkuri pada *tailing* tambang emas rakyat dengan penambahan bahan aditif yang berbeda, yaitu sulfur dan sulfida.

3.2 Diagram Alir Penelitian

Berdasarkan tujuan penelitian ini, maka tahap-tahap penelitian digambarkan pada diagram alir berikut.





Gambar 3.1 Diagram alir penelitian pengaruh penambahan sulfur dan sulfida terhadap stabilisasi merkuri pada *tailing* tambang emas rakyat dari Kecamatan Kokap, Kabupaten Kulon Progo

3.3 Uji Pendahuluan

Uji pendahuluan pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui presipitasi limbah *tailing* yang mengandung merkuri dalam bentuk Hg^0 dan Hg^{2+} dengan penambahan sulfur dan sulfida.

1. Pertama, dilakukan penambahan natrium sulfida dan sulfur pada *tailing*.

Proses:

- a. 200 mg *tailing* kering dimasukkan masing-masing ke dalam 2 tabung reaksi
 - Tabung reaksi 1 ditambahkan larutan natrium sulfida dengan konsentrasi 20% (w/v).
 - Tabung reaksi 2 ditambahkan bubuk sulfur sebanyak 500 mg
 - b. Semua sampel dibiarkan selama 3 hari.
 - c. Dilakukan pengamatan pada semua sampel.
2. Kedua, dilakukan uji pendahuluan untuk memastikan bahwa endapan yang terbentuk adalah HgS , sebab memungkinkan PbS atau FeS yang juga berwarna hitam. Selain itu, memastikan pula bahwa Hg^{2+} dan Hg^0 yang terkandung dalam *tailing* bereaksi dengan sulfur dan larutan natrium sulfida membentuk endapan HgS dan menentukan reaksi yang berlangsung.

Proses I:

- a. Hg^0 dimasukkan masing-masing ke dalam 2 tabung reaksi
 - Tabung reaksi 1 ditambahkan larutan natrium sulfida 20% (w/v)
 - Tabung reaksi 2 ditambahkan ± 500 mg bubuk sulfur
- b. Semua sampel dibiarkan selama 3 hari.
- c. Dilakukan pengamatan pada semua sampel.

Proses II:

- a. Larutan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dimasukkan masing-masing ke dalam 2 tabung reaksi
 - Tabung reaksi 1 ditambahkan 5 mL larutan natrium sulfida
 - Tabung reaksi 2 ditambahkan ± 500 bubuk sulfur
- b. Semua sampel dibiarkan selama 3 hari.
- c. Dilakukan pengamatan pada semua sampel.

Hasil uji pendahuluan tersebut digunakan untuk memastikan bahwa penambahan sulfur dan sulfida mampu mengendapkan Hg^0 dan Hg^{2+} pada *tailing* tambang emas rakyat.

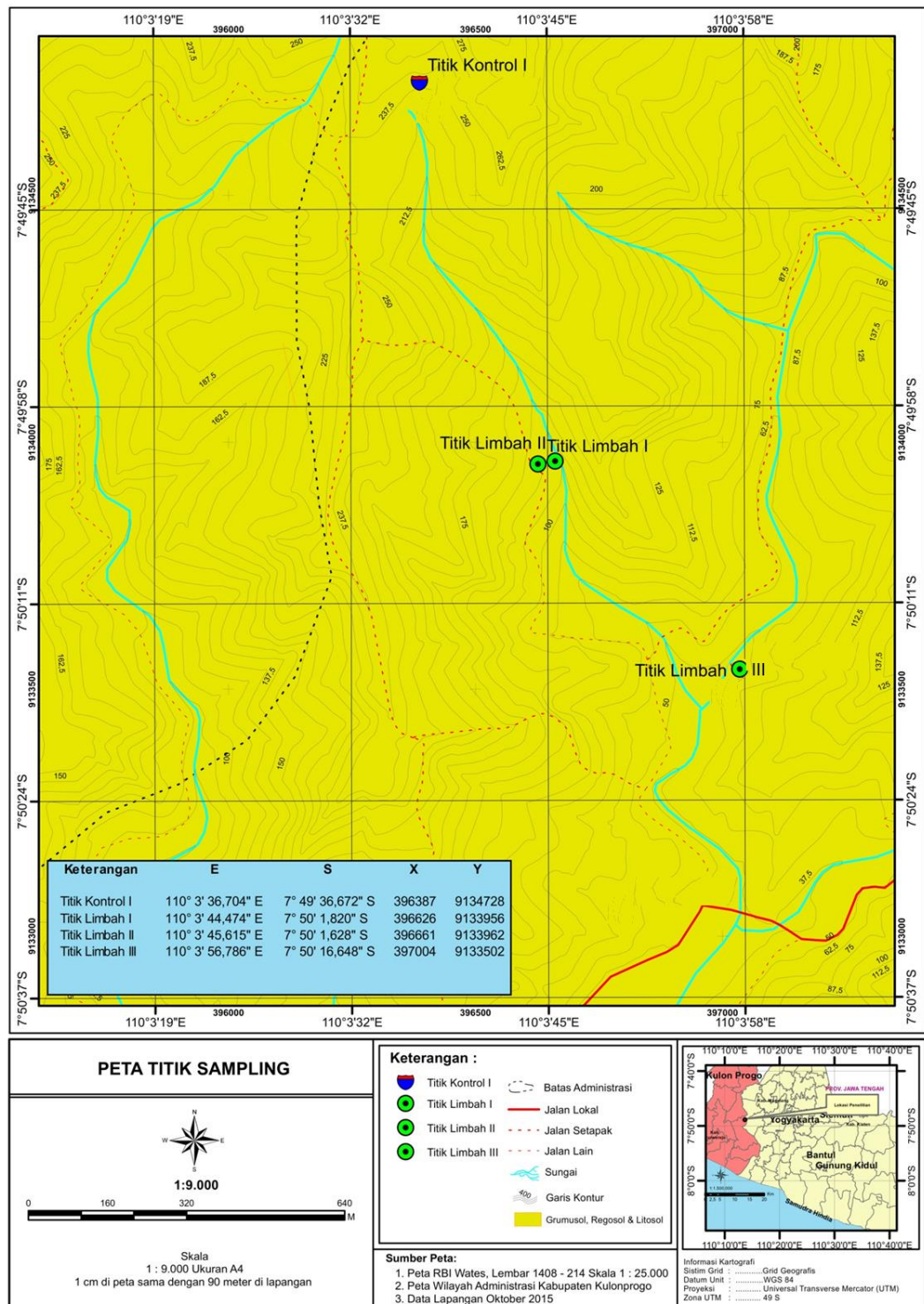
3.4 Pengambilan Sampel *Tailing*

Sampel *tailing* pada penelitian ini berasal dari timbunan *tailing* pada bak penampungan *tailing* hasil pengolahan emas dari proses amalgamasi. Adapun alat yang digunakan untuk mencampur air, tanah/batuan, dan merkuri adalah tromol. Sampel *tailing* diambil pada 3 titik yang berbeda. Tiap titik diambil pada kedalaman yang berbeda yaitu 30 cm, 60 cm, dan 90 cm. Selain pengambilan *tailing*, juga dilakukan pengambilan sampel tanah tidak tercemar merkuri sebagai kontrol di lokasi tanah yang tidak tercemar merkuri pada satu titik. Tanah diambil pada kedalaman yang berbeda yaitu 30 cm, 60 cm, dan 90 cm. Sampel *tailing* dan tanah kontrol dimasukkan ke dalam wadah yang terbuat dari plastik PET (*Poly Ethylene Theraphthelene*). Tabel 3.1 menunjukkan lokasi pengambilan sampel *tailing* dan tanah kontrol pada tiga titik yang berbeda.

Tabel 3.1 Titik Koordinat *Sampling*

Sampel	Titik Koordinat	
	Bujur	Lintang
Tanah control	110° 3' 36,704" E	7° 49' 36,672" S
<i>Tailing</i> 1	110° 3' 44,474" E	7° 49' 1,820" S
<i>Tailing</i> 2	110° 3' 45,615" E	7° 49' 1,628" S
<i>Tailing</i> 3	110° 3' 56,786" E	7° 49' 16,648" S

Koordinat titik *sampling* tanah tercemar dapat dilihat pada gambar 3.2.



Gambar 3.2 Peta Lokasi Pengambilan Sampel *Tailing*

Sampel dibuat dengan mengkompositkan *tailing* 1, 2, dan 3 berdasarkan kedalaman. Sehingga terdapat tiga sampel pada penelitian ini, yaitu sampel A pada

kedalaman 30 cm, sampel B pada kedalaman 60 cm, dan sampel C pada kedalaman 90 cm. Sebagian sampel dan tanah kontrol dibawa ke laboratorium untuk dilakukan uji kadar merkuri dan sebagian digunakan untuk penelitian. Berikut sampel yang akan digunakan pada penelitian ini.

Tabel 3.2 Sampel Penelitian

Sampel	Kedalaman <i>Tailing</i> (cm)
A	30
B	60
C	90

3.5 Penelitian Tahap 1 : Spesiasi Merkuri dengan Metode Kimiawi

Konsep spesiasi merkuri dengan metode kimiawi dilakukan dengan metode volatilisasi dan *penangkapan* merkuri. Larutan sampel merkuri dialiri dengan gas nitrogen menuju larutan pemerangkap. Larutan pemerangkap berfungsi untuk mengikat merkuri yang menguap (Hg^0) dan akhirnya terikat dalam larutan oksidatif (KMnO_4). Uraian mengenai penyiapan alat dan bahan spesiasi merkuri dapat dilihat pada **Lampiran A.1**.

3.5.1 Proses Spesiasi Merkuri dengan Metode Kimiawi

Proses spesiasi merkuri dengan metode kimiawi dilakukan dengan prosedur sebagai berikut:

Tiga tabung kaca 70 mL sebagaimana terlihat pada Gambar 3.2 diisi sesuai dengan larutan berikut:

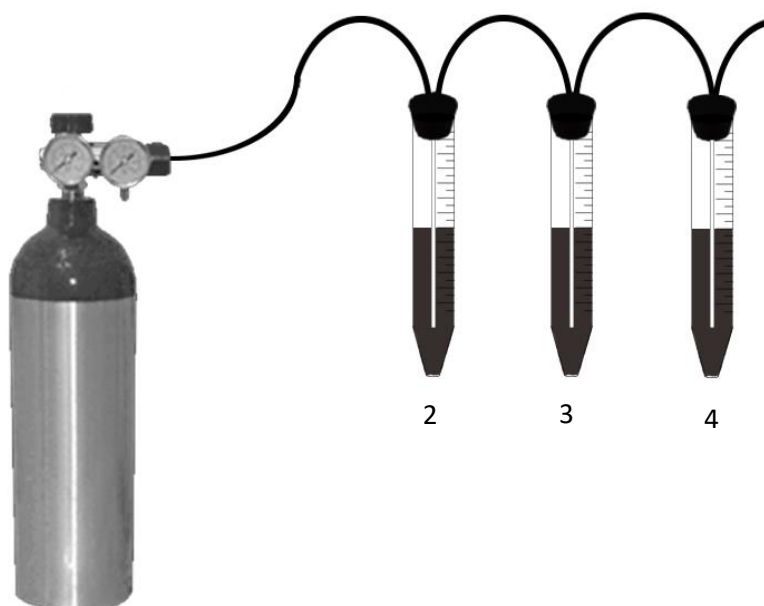
- Tabung 1 diisi dengan ± 1 g sampel *tailing*.
- Tabung 2 diisi dengan larutan KCl 25 mL.
- Tabung 3 diisi dengan larutan KMnO_4 25 mL yang disentrifugasi selama 16 menit pada 1000 rpm (rotasi per menit) sebelum digunakan untuk menghindari gangguan endapan MnO_2 .

Kemudian gas nitrogen (N_2) dialirkan pada 100 mL/menit selama 20 menit. Setelah itu, dilakukan analisis pada sampel *tailing*. Sebelum dianalisis, sampel *tailing* diawetkan dengan satu tetes masing-masing larutan HNO_3 dan KMnO_4 5%

yang ditambahkan dengan mengalirkan gas nitrogen melalui dinding tabung ke dalam sampel. Hasil spesiasi sampel *tailing* pada tabung 1, 2, dan 3 dianalisis total merkurnya menggunakan *mercury analyzer*.

3.5.2 Rangkaian Alat Spesiasi

Rangkaian alat spesiasi pada tahap pertama penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.3.



Keterangan: 1 = Tabung gas nitrogen

2 = Tabung kaca 70 mL berisi *tailing* 1 g

3 = Tabung kaca 70 mL berisi 25 mL KCl

4 = Tabung kaca 70 mL berisi 25 mL KMnO_4

Gambar 3.3 Rangkaian Alat Spesiasi Merkuri

3.6 Penelitian Tahap 2: Spesiasi Merkuri dengan Metode Pemodelan Menggunakan Visual MINTEQ

Spesiasi merkuri dengan pemodelan dilakukan menggunakan program Visual MINTEQ versi 3.0 untuk menentukan spesies merkuri ionik (Hg^{2+}) pada *tailing* dalam bentuk kompleks-Hg. *Database* yang diperlukan pada spesiasi ini adalah konsentrasi total merkuri, kekuatan ionik, pH dan suhu *tailing*. Konsentrasi merkuri ionik diukur dengan *mercury analyzer*, kekuatan ionik dihitung dengan

total konsentrasi ion terlarut, nilai pH diukur dengan pH meter, dan suhu diukur dengan termometer.

3.7 Penelitian Tahap 3: Presipitasi Merkuri pada *Tailing* dengan Variasi Bahan Aditif Sulfur dan Sulfida

Penelitian tahap 2 ini dilakukan berdasarkan hasil spesiasi merkuri dalam bentuk unsur dan ionik pada penelitian tahap 1. Adapun penambahan sulfur dan sulfida dilakukan pada dosis yang sama untuk masing-masing sampel *tailing* pada kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm. Alat dan bahan yang digunakan pada proses presipitasi dapat dilihat pada **Lampiran A.2-A.4**.

3.7.1 Presipitasi Merkuri pada *Tailing* dengan Sulfur

Proses presipitasi *tailing* tercemar merkuri dengan penambahan sulfur dilakukan dengan prosedur sebagai berikut:

Sebanyak 50 g *tailing* (berat kering) dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan sulfur sebanyak 0,5 g dengan perbandingan 1:100 (massa sulfur: massa *tailing*). Selanjutnya tabung reaksi ditutup rapat, dan dilakukan pengocokan hingga campuran sulfur dan sampel *tailing* homogen selama 5 menit. Setelah itu dilakukan uji TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) dengan prosedur pada **Lampiran A.4** (US EPA, 1992). Efisiensi stabilisasi merkuri dihitung berdasarkan hasil TCLP *tailing* setelah penambahan sulfur terhadap hasil TCLP sebelum penambahan sulfur.

3.7.2 Presipitasi Merkuri pada *Tailing* dengan Sulfida

Proses presipitasi *tailing* tercemar merkuri dengan penambahan sulfida dilakukan dengan prosedur sebagai berikut:

Sebanyak 50 g *tailing* (berat kering) dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan larutan Na₂S dengan konsentrasi 0,67% (w/v) sebanyak 75 mL. Selanjutnya tabung reaksi ditutup rapat dan dilakukan pengocokan hingga campuran sulfida dan *tailing* homogen. Campuran sulfida dan *tailing* dibiarkan selama 1 hari (Piao and Bishop, 2001). Setelah itu dilakukan uji TCLP dengan prosedur pada **Lampiran A.4**. Efisiensi stabilisasi merkuri dihitung berdasarkan

hasil TCLP *tailing* setelah penambahan sulfida terhadap hasil TCLP sebelum penambahan sulfur.

Seluruh tahap penelitian dilakukan pada suhu 25°C pada tiga sampel penelitian pada kedalaman yang berbeda sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 3.3

Tabel 3.3 Variabel Penelitian

<i>Tailing</i>	Kedalaman (cm)	Bahan Aditif	
		Sulfur/ <i>Tailing</i> (w/w dalam g/g)	Natrium Sulfida 0,67% (Volume/mL)
A	30	0,5: 50	75
B	60	0,5: 50	75
C	90	0,5: 50	75

3.8 Analisis Kadar Merkuri dan Uji TCLP

Uji total konsentrasi merkuri pada hasil penelitian tahap 1 dan uji TCLP pada hasil penelitian tahap 3 dilakukan di Laboratorium Pengujian LPPT-UGM Yogyakarta. Metode uji yang digunakan untuk mengukur kadar merkuri dan TCLP mengacu pada SNI 6989.78 : 2011 menggunakan *mercury analyzer*. Adapun Baku mutu yang digunakan adalah baku mutu TCLP merkuri yang mengacu pada Peraturan Pemerintah No. 101 tahun 2014.

3.9 Analisis Data

Penelitian tahap 1 pada penelitian ini dilakukan dengan menganalisis hasil uji spesiasi dengan mengidentifikasi karakteristik merkuri dalam bentuk unsur dan ionik yang terkandung dalam sampel *tailing*. Penelitian tahap 2 dengan metode pemodelan Visual MINTEQ 3.0 akan memperoleh spesies merkuri ionik dalam bentuk Hg-kompleks. Setelah itu, dilakukan perhitungan efisiensi stabilisasi merkuri dengan penambahan sulfur dan sulfida terhadap hasil penelitian tahap 3.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Uji Pendahuluan

Uji pendahuluan pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui presipitasi *tailing* yang mengandung merkuri dalam bentuk Hg° dan Hg^{2+} dengan penambahan sulfur dan sulfida. Hasil yang diperoleh pada uji pendahuluan pertama adalah sebagai berikut:

- a. Pencampuran 200 mg *tailing* dengan natrium sulfida menghasilkan endapan hitam sesaat setelah pencampuran.
- b. Pencampuran 200 mg *tailing* dengan bubuk sulfur menghasilkan perubahan warna coklat kehitaman pada *tailing*.

Berdasarkan hasil tersebut, dapat diprediksi bahwa ada beberapa kemungkinan senyawa dari endapan hitam yang terbentuk yaitu HgS , PbS , dan FeS .

Selanjutnya, untuk memastikan bahwa terbentuk endapan HgS maka dilakukan uji pendahuluan kedua dengan hasil sebagai berikut:

- a. Pencampuran Hg° dengan bubuk sulfur menghasilkan campuran berwarna hitam.
- b. Pencampuran Hg° dengan larutan natrium sulfida tidak menghasilkan perubahan.
- c. Pencampuran larutan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dengan bubuk sulfur tidak menghasilkan perubahan.
- d. Pencampuran larutan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dengan larutan natrium sulfida menghasilkan endapan hitam.

Merujuk pada hasil uji pendahuluan kedua, dapat dianalisis bahwa Hg° dapat bereaksi dengan sulfur dan Hg^{2+} dapat bereaksi dengan sulfida membentuk HgS . Oleh karena itu, penambahan sulfur dan sulfida dapat digunakan untuk pengolahan *tailing* dengan mengendapkan Hg° dan Hg^{2+} melalui metode presipitasi.

4.2 Spesiasi Merkuri dengan Metode Kimiawi

Spesiasi merkuri adalah tahap pertama dalam penelitian. Tahap pertama ini dilakukan untuk mengetahui spesies merkuri pada *tailing* dalam bentuk Hg^0 dan Hg^{2+} . Hg^0 , Hg^+ dan Hg^{2+} adalah bentuk oksidasi yang stabil pada unsur Hg. Adapun Hg^+ tidak diperhitungkan pada penelitian tahap 1 ini karena Hg^{2+} pada *tailing* berasal dari oksidasi Hg^0 , sedangkan dalam oksidasi oleh oksidator kuat, Hg^{2+} adalah bentuk yang lebih disukai daripada Hg^+ . Untuk mengetahui kadar Hg^0 dan Hg^{2+} pada tahap spesiasi merkuri ini, maka ada beberapa langkah yang harus dilakukan:

1. Mengetahui konsentrasi total *tailing* sebagai Hg total (sebelum spesiasi).
2. Mengetahui konsentrasi pada Tabung 1, 2, dan 3 setelah spesiasi
3. Menghitung *mass balance*
4. Menghitung kadar Hg^0 dan Hg^{2+}

4.2.1 Konsentrasi Total Merkuri pada *Tailing* sebelum Spesiasi

Konsentrasi total merkuri menyatakan jumlah merkuri pada *tailing* dalam bentuk unsur (Hg^0) maupun dalam bentuk ionik (Hg^{2+}). Berdasarkan uji total konsentrasi merkuri (menggunakan *mercury analyzer*) yang dilakukan pada *tailing* pertambangan emas rakyat Kabupaten Kulon Progo pada masing-masing kedalaman ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Konsentrasi Total Merkuri pada Tanah Kontrol dan *Tailing*

Kedalaman (cm)	Konsentrasi Merkuri (mg/kg)	
	Tanah Kontrol	<i>Tailing</i>
30	0,260	352,32
60	0,274	277,47
90	0,294	343,48

Berdasarkan Tabel 4.1 terlihat bahwa kadar merkuri tanah kontrol pada kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm jauh di bawah nilai baku mutu sebagaimana ditetapkan dalam PP No. 101 Tahun 2014 yaitu maksimum 75 mg/kg. Sedangkan,

kadar merkuri pada *tailing* dengan kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm telah melebihi nilai baku mutu.

4.2.2 Konsentrasi Merkuri pada Masing-masing Tabung sebelum Spesiasi

Sebelum proses presipitasi, dilakukan spesiasi merkuri dengan metode kimiawi. Konsentrasi total merkuri pada masing-masing tabung akan menentukan jumlah Hg^0 dan Hg^{2+} . Hal ini disebabkan karena prinsip volatilisasi (penguapan) yang digunakan pada proses spesiasi merkuri. Gas N_2 bertekanan dialirkan pada *tailing* (Tabung 1) yang mengandung merkuri dalam bentuk elemental dan ionik. Aliran gas ini menyebabkan gas Hg^0 terjebak dalam larutan KMnO_4 (Tabung 3). Sementara Hg^{2+} terjebak dalam larutan KCl atau tertinggal dalam sampel. Konsentrasi Hg pada masing-masing tabung setelah proses spesiasi ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Data Konsentrasi total Hg pada masing-masing tabung

Kedalaman <i>Tailing</i> (cm)	Tabung 1		Tabung 2		Tabung 3	
	Konsentrasi Hg (mg/kg) Sampel <i>tailing</i>	% Hg^{2+}	Konsentrasi Hg (mg/kg) Larutan KCl	% Hg^{2+}	Konsentrasi Hg (mg/kg) Larutan KMnO_4	% Hg^0
30	86,93	24,67	2,32	0,66	256,84	72,90
60	77,46	27,92	1,31	0,47	189,62	68,34
90	79,70	23,20	0,95	0,28	253,00	73,66

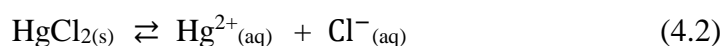
Penguapan Hg^0 didasarkan pada sifatnya yang mudah menguap (*volatile*). Menurut Robles *et al.* (2014), tekanan parsial Hg^0 mencapai 1 Pa pada 42 °C dan meningkat secara eksponensial sampai titik didihnya ($T_b = 356,5$ °C). Pada 20 °C tekanan uap Hg^0 adalah 0,18 Pa dengan konsentrasi Hg di udara yang jenuh dengan merkuri adalah $7,64 \times 10^{-8}$ mol/L atau $15,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Berdasarkan persamaan 4.1, Hg total anorganik terdiri dari unsur Hg dan ion Hg^{2+} . Menurut Zhang *et al.* (2012), mekanisme reaksi yang terjadi pada *penangkapan* merkuri pada tabung 3 (Lihat Gambar 2.4) adalah sebagai berikut.



Menurut Hagelberg (2004), tabung 2 adalah *penangkap* untuk spesies merkuri ionik yang mudah menguap yaitu Hg^{2+} . Adanya Hg^{2+} dalam wujud gas ditunjukkan pada Gambar 2.1. dimana distribusi spesies merkuri dalam bentuk Hg^{2+} di atmosfer berkisar $< 5\%$.

Hg^{2+} yang teruapkan diperkirakan didominasi oleh Hg^{2+} dalam bentuk HgCl_2 . Hal ini disebabkan pada suhu 20°C HgCl_2 memiliki tekanan uap yang rendah yaitu 0,01 Pa. Adapun proses penangkapan HgCl_2 pada tabung 2 terjadi melalui prinsip penambahan ion sejenis yang akan menurunkan kelarutan suatu zat.



Gas HgCl_2 yang menguap ke tabung 2 akan terurai berdasarkan persamaan reaksi 4.4. Tabung 2 mengandung ion Cl^{-} yang berasal dari KCl, dimana garam KCl terurai menjadi ion-ionnya dalam air. Sehingga terjadi penambahan ion Cl^{-} pada persamaan reaksi kesetimbangan 4.3. yang akan menggeser kesetimbangan reaksi ke kiri (HgCl_2). Pergeseran kesetimbangan ini menjadikan HgCl_2 jenuh bahkan dapat mengendap.

4.2.3 Menghitung *Mass Balance*

Mass balance pada penelitian spesiasi merkuri ini dihitung dari total Hg di tabung 1 berisi sampel *tailing*, tabung 2 berisi larutan KCl, dan tabung 3 berisi larutan KMnO_4 . Berdasarkan prinsip volatilisasi pada spesiasi merkuri yang dijelaskan pada Sub bab 4.2.2, tabung 1 dan 2 mengandung Hg^{2+} dan tabung 3 mengandung Hg^0 yang telah terionisasi. Menurut Richard *et al.* (2016), *mass balance* spesiasi Hg ditunjukkan pada persamaan 4.1.

$$\text{Hg}_{\text{tot}} = \text{Hg}^{\circ} + \text{Hg}_{\text{inorg}} \quad (4.3)$$

Dimana, Hg_{tot} = Hg terlarut total

$$\text{Hg}_{\text{inorg}} = \text{Hg}^{2+} \text{ anorganik}$$

$$\text{Hg}^{\circ} = \text{total anorganik Hg}$$

Berikut data perhitungan *mass balance* berdasarkan hasil spesiasi merkuri pada penelitian ini.

Tabel 4.3 Data *Mass Balance* Spesiasi Merkuri

Kedalaman (cm)	<i>Tailing</i>	Tabung 1+2+3		<i>Unaccounted Hg</i>	
	Konsentrasi Hg sebelum spesiasi (mg/kg)	Konsentrasi Hg setelah spesiasi (mg/kg)	(%)	Konsentrasi Hg setelah spesiasi (mg/kg)	(%)
30	352,32	346,09	98,20	6,23	1,80
60	277,47	268,39	96,62	9,08	3,38
90	343,48	333,65	97,05	9,83	2,95

Berdasarkan konsentrasi total Hg yang didapatkan pada masing-masing tabung setelah percobaan spesiasi pada penelitian ini (Lihat Tabel 4.3), ada kehilangan Hg dalam jumlah yang kecil. Kehilangan Hg ini terjadi pada *tailing* kedalaman 30, 60, dan 90 cm yaitu berturut-turut sebesar 1,80%, 3,38%, dan 2,95%. Kehilangan Hg dalam perhitungan *mass balance* ini disebabkan adanya Hg^0 yang belum teroksidasi menjadi Hg^{2+} oleh oksidator KMnO_4 kemudian keluar bersama gas N_2 ke aliran *exhaust*.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hagelberg (2004), ditemukan kehilangan Hg sebesar 17% pada limbah tercemar merkuri di Swedia. Hagelberg mengasumsikan bahwa kehilangan beberapa Hg^0 disebabkan Hg telah teruapkan atau terserap oleh tabung plastik karena tabung yang digunakan pada proses spesiasi berbahan PTFE. Sedangkan pada penelitian ini telah tertangani dengan menggunakan tabung berbahan kaca (glass) sesuai *standard method* untuk Hg. Jika dibandingkan, hasilnya lebih baik karena hanya terjadi kehilangan Hg <5%. Adapun kehilangan sejumlah Hg disebabkan oleh proses oksidasi Hg^0 menjadi Hg^{2+} ini tidak terjadi karena Hg^0 memiliki kelarutan dalam air yang kecil yaitu $5,6 \times 10^{-5}$ g/L dan sifat termodinamika yang stabil (Lee *et al.*, 2004). Sehingga menurut Lee *et al.* (2004), salah satu cara yang paling efektif untuk menghilangkan gas Hg^0 adalah menyuntikkan varietas adsorben padat ke dalam gas buang yang dapat mengoksidasi Hg^0 menjadi Hg^{2+} dan menangkapnya. Menurut Mei *et al.* (2008), senyawa mangan memiliki oksidasi dan aktivitas katalitik yang baik yang dapat mengoksidasi Hg^0 menjadi Hg^{2+} secara efisien. Beberapa peneliti memasukkan MnOx ke permukaan karbon aktif, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan Ca(OH)_2 sebagai adsorben dan

membuktikan bahwa MnOx dapat mengoksidasi Hg⁰ dan meningkatkan efisiensi penghilangan merkuri dari sampel yang dimodifikasi secara signifikan.

4.2.4 Kadar Hg⁰ dan Hg²⁺

Berdasarkan penjelasan pada Sub bab 4.2.3, kehilangan sejumlah Hg pada penelitian ini dianggap sebagai Hg⁰ yang lepas bersama gas N₂. Sementara Hg²⁺ dihitung dari total Hg pada tabung 1 dan 2 setelah spesiasi. Berikut persamaan yang digunakan untuk menghitung persentase Hg⁰ dan Hg²⁺ dalam *tailing*.

$$\% \text{ Hg}^0 = \frac{\text{Total Hg pada tabung KMnO}_4 + \text{Total Hg kehilangan}}{\text{Total Hg tailing}} \times 100 \% \quad (4.4)$$

$$\% \text{ Hg}^{2+} = \frac{\text{Total Hg setelah spesiasi} + \text{Total Hg pada tabung KCl}}{\text{Total Hg tailing}} \times 100\% \quad (4.5)$$

Adapun hasil perhitungan Hg⁰ dan Hg²⁺ setelah memperhitungkan kehilangan Hg berdasarkan percobaan spesiasi metode kimiawi yang dilakukan ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil Perhitungan Spesiasi Merkuri dalam Bentuk Unsur dan Ionik

Kedalaman (cm)	Tabung 1+2 (Hg ²⁺)		Tabung 3 + <i>Unaccounted Hg</i> (Hg ⁰)	
	Konsentrasi Hg (mg/kg)	(%)	Konsentrasi Hg (mg/kg)	(%)
30	89,25	25,3	263,07	74,7
60	78,77	28,4	198,70	71,6
90	80,65	23,5	262,83	76,5

Berdasarkan Tabel 4.4, terlihat bahwa kadar Hg⁰ pada kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm lebih mendominasi dari kadar Hg²⁺. Hal ini disebabkan karena bahan utama yang digunakan pada pertambangan emas adalah Hg⁰. Penambahan elemental Hg⁰ ke dalam tromol (amalgamator) untuk mengikat emas sangat bervariasi. Hal ini tergantung kandungan emas yang ada dalam bijihnya (Widodo, 2008). Penambang cenderung menambahkan elemental Hg⁰ dalam jumlah yang berlebih dengan maksud agar emas yang terikat lebih banyak (Setiabudi, 2005). Selanjutnya setelah tromol ditutup dengan rapat dan diputar 4 - 6 jam, emas dipisahkan dari batuan, air, dan merkuri sisa dengan cara disaring. Batuan, air, dan

merkuri sisa inilah yang disebut dengan *tailing*. Proses ini membuktikan bahwa Hg^0 adalah limbah merkuri utama pada *tailing*. Sedangkan adanya Hg^{2+} dalam jumlah yang sedikit (23~28%) menunjukkan bahwa ada proses oksidasi secara alami yang terjadi dari Hg^0 menjadi Hg^{2+} .

Diketahui bahwa ion Hg^{2+} memiliki kelarutan yang tinggi dalam air. Menurut Reddy *et al.* (2016), pada lingkungan alami merkuri terutama ada dalam bentuk logam (Hg^0) atau kation (Hg^{2+}). Adapun adsorpsi merkuri ke tanah bergantung pada ligan yang terbentuk. Senyawa merkuri yang lebih mudah larut seperti kompleks merkuri (II) hidroksida ($\text{Hg}(\text{OH})_2$) dan merkuri (II) klorida (HgCl_2) lebih mudah dibawa oleh H_2O . Jika melihat kelarutan yang tinggi ini seharusnya pada kedalaman 90 cm, kadar Hg^{2+} lebih besar karena sangat memungkinkan terjadi penyerapan ion terlarut melalui gaya gravitasi. Akan tetapi kadar Hg^{2+} , hasilnya tidak jauh berbeda pada kedalaman 30, 60, dan 90 cm yaitu 23~28%. Hal ini disebabkan jenis tanah yang ada pada *tailing* memiliki permeabilitas yang kecil yaitu $3,26 \times 10^{-13} \sim 1,02 \times 10^{-12}$ cm/detik (Rachman, 2017).

4.3 Spesiasi Merkuri Ionik dengan Metode Pemodelan Visual

MINTEQ 3.0

Spesiasi Hg dengan metode pemodelan Visual MINTEQ 3.0 dilakukan dengan meng-*input* konsentrasi kation dan anion yang ditunjukkan pada Tabel 4.6 dalam satuan molalitas. Molalitas dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$m = \frac{\text{massa (g)}}{\text{Ar} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \times \frac{1}{p \text{ (g)}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \quad (4.6)$$

dimana: m = molalitas (mol/kg pelarut)

massa = massa atom/molekul/ion (g)

Ar = massa atom relative (g/mol)

p = massa pelarut (g)

Tabel 4.5 Konsentrasi Kation dan Anion pada *Tailing* dalam mg/kg

<i>Tailing</i>	Konsentrasi kation/anion (mg/kg)							
	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
A	89,25	13.062,58	620	1.400	3.650	5.502,25	8.653	521,45
B	78,77	15.581,72	670	1.480	3.750	5.342,91	8.638	316,42
C	80,65	11.793,26	730	1.780	3.970	5.678,93	6.844	536,57

Tabel 4.6 Konsentrasi Kation dan Anion pada *Tailing* dalam milimolal

<i>Tailing</i>	Konsentrasi kation/anion (milimolal)							
	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
A	1,35	12,28	34,2	106,1	53,47	173,8	739,1	16,6
B	1,19	843,7	37,0	112,2	54,93	168,76	737,8	10,1
C	1,27	765,7	48,2	161,8	67,48	208,14	678,33	19,87

Kemudian, meng-*input* kekuatan ionik, pH, dan suhu *tailing* yang ditunjukkan pada Tabel 4.7. Kekuatan ionik dihitung dengan menggunakan persamaan berikut dengan perhitungan secara rinci dapat dilihat pada **Lampiran B4-B6**.

$$I = \frac{1}{2} \times \sum_i c_i z_i^2 \quad (4.7)$$

Keterangan: I = kekuatan ion

c_i = konsentrasi ion i

z_i = muatan ion i

Tabel 4.7 Data pH, Suhu, dan Kekuatan Ionik (*Ionic Strength*) pada *Tailing*

<i>Tailing</i>	pH	Suhu (°C)	Kekuatan Ionik (M)
A	7,90	25	2,60
B	7,61	25	2,85
C	7,75	25	2,93

Spesiasi ini hanya bisa memprediksi kompleks Hg yang berbeda pada fraksi Hg^{2+} . Sehingga, perbedaan ini tidak dapat dievaluasi karena analisis spesies yang didapatkan dengan metode kimiawi hanya memberikan jumlah Hg^{2+} . Berikut hasil spesiasi Hg^{2+} pada masing-masing *tailing*.

Perkiraan besarnya pengaruh kekuatan ion terhadap kesetimbangan dapat dapat diperoleh dengan menggunakan teori Debye-Huckel. Dengan menggunakan hukum perluasan kekuatan ion yang lebih besar dari 0,01 maka persamaan hubungan antara kekuatan ion dan nilai konstanta kesetimbangan adalah sebagai berikut:

$$\text{pK}_a = \text{pK} - \frac{1}{1+I^{0,5}} \quad (4.8)$$

Keterangan: K_a = konstanta kesetimbangan berdasarkan konsentrasi

K = konstanta kesetimbangan berdasarkan aktivitas

I = kekuatan ionik

Jika suatu persamaan kesetimbangan dicontohkan sebagai berikut:



maka persamaan konstanta kesetimbangan berdasarkan konsentrasi ditunjukkan oleh persamaan 4.10.

$$\text{K}_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.10)$$

Tabel 4.8 Hasil Spesiasi Hg^{2+} *Tailing* dengan Pemodelan Visual MINTEQ 3.0

No.	Molekul	Konsentrasi (M)		
		<i>Tailing A</i>	<i>Tailing B</i>	<i>Tailing C</i>
1	Ca^{2+}	$1,16 \times 10^{-2}$	$4,08 \times 10^{-4}$	$5,02 \times 10^{-4}$
2	CaCl^+	$2,87 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-3}$
3	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$6,42 \times 10^{-16}$	$1,53 \times 10^{-14}$	$1,45 \times 10^{-14}$
4	CaHPO_4 (aq)	$4,39 \times 10^{-14}$	$5,47 \times 10^{-13}$	$7,21 \times 10^{-13}$
5	CaOH^+	$3,17 \times 10^{-7}$	$7,18 \times 10^{-9}$	$1,31 \times 10^{-8}$
6	CaPO_4^-	$1,40 \times 10^{-14}$	$8,76 \times 10^{-14}$	$1,58 \times 10^{-13}$

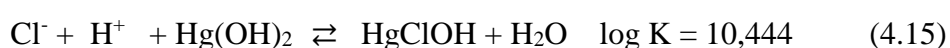
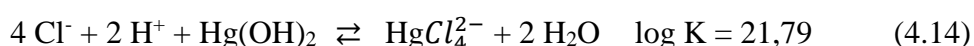
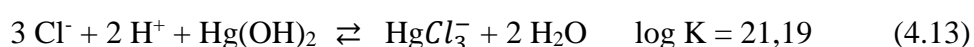
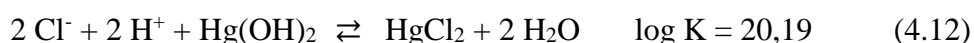
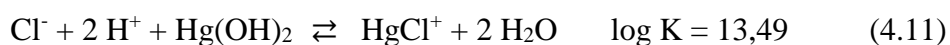
No.	Molekul	Konsentrasi (M)		
		<i>Tailing A</i>	<i>Tailing B</i>	<i>Tailing C</i>
7	CaSO ₄ (aq)	3,29 x10 ⁻³	3,12 x10 ⁻³	3,06 x10 ⁻³
8	Cl ⁻	4,61 x10 ⁻¹	6,98 x10 ⁻¹	6,26 x10 ⁻¹
9	Fe(OH) ₂ (aq)	7,70 x10 ⁻⁶	1,29 x10 ⁻⁸	1,27 x10 ⁻⁸
10	Fe(OH) ₃ ⁻	2,84 x10 ⁻⁸	2,39 x10 ⁻¹¹	3,22 x10 ⁻¹¹
11	Fe ²⁺	3,44 x10 ⁻¹	1,72 x10 ⁻³	8,18 x10 ⁻⁴
12	FeCl ⁺	2,14 x10 ⁻¹	2,21 x10 ⁻³	1,04 x10 ⁻³
13	FeH ₂ PO ₄ ⁺	4,28 x10 ⁻¹³	1,45 x10 ⁻¹²	5,31 x10 ⁻¹³
14	FeHPO ₄ (aq)	1,14 x10 ⁻¹¹	2,01 x10 ⁻¹¹	1,02 x10 ⁻¹¹
15	FeOH ⁺	1,88 x10 ⁻²	6,05 x10 ⁻⁵	4,28 x10 ⁻⁵
16	FeSO ₄ (aq)	1,05 x10 ⁻¹	1,41 x10 ⁻²	5,35 x10 ⁻³
17	H ⁺	1,04 x10 ⁻⁸	1,88 x10 ⁻⁸	1,33 x10 ⁻⁸
18	H ₂ PO ₄ ⁻	1,16 x10 ⁻¹⁵	5,77 x10 ⁻¹³	4,03 x10 ⁻¹³
19	H ₃ PO ₄	1,36 x10 ⁻²¹	1,35 x10 ⁻¹⁸	6,87 x10 ⁻¹⁹
20	Hg(OH) ₂	8,35 x10 ⁻⁹	3,93 x10 ⁻¹⁰	1,13 x10 ⁻⁹
21	Hg(SO ₄) ₂ ²⁻	5,81 x10 ⁻²¹	3,60 x10 ⁻¹⁹	2,73 x10 ⁻¹⁹
22	Hg ²⁺	1,75 x10 ⁻¹⁸	2,45 x10 ⁻¹⁹	3,43 x10 ⁻¹⁹
23	Hg ₂ OH ³⁺	9,77 x10 ⁻³²	9,15 x10 ⁻³⁴	2,41 x10 ⁻³³
24	Hg ₃ (OH) ₃ ³⁺	1,74 x10 ⁻³⁶	8,15 x10 ⁻⁴⁰	6,30 x10 ⁻³⁹
25	HgCl ⁺	3,65 x10 ⁻¹¹	1,05 x10 ⁻¹¹	1,46 x10 ⁻¹¹
26	HgCl ₂ (aq)	6,78 x10 ⁻⁵	3,27 x10 ⁻⁵	4,18 x10 ⁻⁵
27	HgCl ₃ ⁻	5,68 x10 ⁻⁴	4,40 x10 ⁻⁴	5,13 x10 ⁻⁴
28	HgCl ₄ ²⁻	7,12 x10 ⁻⁴	7,17 x10 ⁻⁴	7,14 x10 ⁻⁴
29	HgClOH (aq)	1,68 x10 ⁻⁶	2,53 x10 ⁻⁷	4,82 x10 ⁻⁷
30	HgOH ⁺	9,54 x10 ⁻¹⁴	8,62 x10 ⁻¹⁵	1,79 x10 ⁻¹⁴
31	HgSO ₄ (aq)	6,34 x10 ⁻¹⁹	2,40 x10 ⁻¹⁸	2,67 x10 ⁻¹⁸
32	HPO ₄ ²⁻	3,29 x10 ⁻¹⁵	6,69 x10 ⁻¹³	5,99 x10 ⁻¹³
33	HSO ₄ ⁻	1,07 x10 ⁻⁹	4,07 x10 ⁻⁸	2,12 x10 ⁻⁸

No.	Molekul	Konsentrasi (M)		
		<i>Tailing A</i>	<i>Tailing B</i>	<i>Tailing C</i>
34	$\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$	$2,02 \times 10^{-19}$	$3,80 \times 10^{-21}$	$2,07 \times 10^{-20}$
35	Mn^{2+}	$1,12 \times 10^{-2}$	$3,07 \times 10^{-3}$	$4,59 \times 10^{-3}$
36	$\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$	$2,77 \times 10^{-4}$	$4,80 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-5}$
37	$\text{Mn}_2\text{OH}^{3+}$	$2,01 \times 10^{-7}$	$7,20 \times 10^{-9}$	$2,17 \times 10^{-8}$
38	MnCl^+	$1,10 \times 10^{-2}$	$6,24 \times 10^{-3}$	$9,22 \times 10^{-3}$
39	$\text{MnCl}_2 \text{ (aq)}$	$7,27 \times 10^{-3}$	$6,86 \times 10^{-3}$	$9,37 \times 10^{-3}$
40	MnCl_3^-	$1,68 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-3}$	$3,17 \times 10^{-3}$
41	$\text{MnHPO}_4 \text{ (aq)}$	$2,47 \times 10^{-13}$	$2,40 \times 10^{-11}$	$3,84 \times 10^{-11}$
42	MnOH^+	$3,85 \times 10^{-5}$	$6,82 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-5}$
43	$\text{MnSO}_4 \text{ (aq)}$	$2,47 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-2}$	$2,18 \times 10^{-2}$
44	OH^-	$6,40 \times 10^{-7}$	$3,04 \times 10^{-7}$	$4,09 \times 10^{-7}$
45	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \text{ (aq)}$	$6,26 \times 10^{-10}$	$6,59 \times 10^{-10}$	$1,04 \times 10^{-9}$
46	$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$7,29 \times 10^{-13}$	$3,86 \times 10^{-13}$	$8,36 \times 10^{-13}$
47	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$3,65 \times 10^{-11}$	$5,06 \times 10^{-8}$	$2,10 \times 10^{-8}$
48	Pb^{2+}	$1,11 \times 10^{-8}$	$3,50 \times 10^{-8}$	$2,68 \times 10^{-8}$
49	$\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$	$3,16 \times 10^{-15}$	$1,48 \times 10^{-14}$	$1,17 \times 10^{-14}$
50	$\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$	$2,87 \times 10^{-16}$	$1,13 \times 10^{-15}$	$2,23 \times 10^{-15}$
51	$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$6,96 \times 10^{-22}$	$4,65 \times 10^{-21}$	$5,81 \times 10^{-21}$
52	PbCl^+	$3,99 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^{-6}$
53	$\text{PbCl}_2 \text{ (aq)}$	$3,24 \times 10^{-7}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-6}$
54	PbCl_3^-	$2,15 \times 10^{-7}$	$3,73 \times 10^{-6}$	$2,38 \times 10^{-6}$
55	PbCl_4^{2-}	$2,58 \times 10^{-8}$	$5,80 \times 10^{-7}$	$3,17 \times 10^{-7}$
56	$\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$	$8,73 \times 10^{-22}$	$1,86 \times 10^{-18}$	$1,09 \times 10^{-18}$
57	$\text{PbHPO}_4 \text{ (aq)}$	$1,16 \times 10^{-19}$	$1,29 \times 10^{-16}$	$1,06 \times 10^{-16}$
58	PbOH^+	$3,84 \times 10^{-8}$	$7,76 \times 10^{-8}$	$8,82 \times 10^{-8}$
59	$\text{PbSO}_4 \text{ (aq)}$	$6,77 \times 10^{-9}$	$5,73 \times 10^{-7}$	$3,49 \times 10^{-7}$
60	PO_4^{3-}	$4,25 \times 10^{-20}$	$3,02 \times 10^{-18}$	$3,31 \times 10^{-18}$

No.	Molekul	Konsentrasi (M)		
		<i>Tailing A</i>	<i>Tailing B</i>	<i>Tailing C</i>
61	SO ₄ ²⁻	4,92 x10 ⁻⁴	7,61 x10 ⁻³	5,08 x10 ⁻³
62	Vivianite (s) Fe ₃ (PO ₄) ₂ .8 H ₂ O	8,30 x10 ⁻³	—	—
63	Laurionite (s) Pb(OH)Cl	5,35 x10 ⁻²	—	—
64	Gypsum (s) CaSO ₄ .2H ₂ O	6,25 x10 ⁻²	1,07 x10 ⁻¹	1,56 x10 ⁻¹
65	Chloropyromorphite(c)	—	3,37 x10 ⁻³	6,62 x10 ⁻³
66	Larnakite (s) PbOSO ₄	—	1,90 x 10 ⁻²	1,72 x10 ⁻²
67	Fe(OH) ₂ (c)	—	8,26 x10 ⁻¹	7,58 x10 ⁻¹

Berdasarkan hasil spesiasi pemodelan MINTEQ 3.0 pada Tabel 4.8, terlihat bahwa ada beberapa endapan yang terbentuk pada *tailing* diantaranya vivianite (Fe₃(PO₄)₂. 8H₂O), laurionite (Pb(OH)Cl), gypsum (CaSO₄.2H₂O), larnakite (PbOSO₄), dan Fe(OH)₂. Endapan-endapan tersebut tidak satu pun terbentuk dari unsur Hg. Hal ini menunjukkan bahwa merkuri masih berbentuk elemental dan ion yang belum terstabilkan dalam *tailing*.

Selain itu, terlihat juga bahwa senyawa kompleks Hg yang mendominasi pada *tailing* A, B, maupun C adalah kompleks Hg-*chloro* (Lihat Tabel 4.8 yang berwarna kuning). Hal ini disebabkan unsur klorin memiliki nilai keelektronegatifan yang besar yaitu 3,16. Keelektronegatifan adalah sebuah sifat kimia yang menjelaskan kemampuan sebuah atom atau gugus fungsi untuk menarik elektron. Adapun di antara senyawa kompleks Hg-*chloro* yang terbentuk, HgCl₄²⁻ adalah yang paling mendominasi. Hal ini disebabkan dari beberapa jenis senyawa kompleks Hg-*chloro*, nilai log K terbesar dimiliki oleh HgCl₄²⁻:



Semakin tinggi nilai log K maka semakin besar nilai kestabilan senyawa kompleks. Sebab, besaran termodinamika yang sering diaplikasikan dalam menyatakan arah proses dan kestabilan kimia adalah energi bebas Gibbs yang ditunjukkan oleh persamaan berikut:

$$\Delta G = -2,303 RT \log K \quad (4.16)$$

Berikut nilai energi bebas Gibbs dari senyawa kompleks Hg-*chloro*.

Tabel 4.9 Energi bebas Gibbs senyawa Hg-kompleks

Senyawa kompleks Hg- <i>chloro</i>	Log K	ΔG (J/mol)
HgCl ⁺	13,49	$-7,7 \times 10^4$
HgCl ₂	20,19	$-1,15 \times 10^5$
HgCl ₃ ⁻	21,19	$-1,21 \times 10^5$
HgCl ₄ ²⁻	21,79	$-1,24 \times 10^5$
HgClOH	10,44	$-5,96 \times 10^4$

Apabila perubahan energi bebas Gibbs berharga negatif, maka proses akan berlangsung spontan. Semakin kecil nilai energi bebas Gibbs maka senyawa yang terbentuk semakin stabil secara termodinamika. Dari Tabel 4.9 terlihat bahwa nilai energi bebas Gibbs yang paling negative adalah senyawa HgCl₄²⁻ yaitu $-1,24 \times 10^5$. Hal ini membuktikan bahwa jumlah HgCl₄²⁻ dalam jumlah yang paling besar di antara senyawa ompleks Hg-*chloro* yang dihasilkan melalui simulasi program MINTEQ 3.0 sesuai dengan teori energi bebas Gibbs.

pH dan kekuatan ionick memiliki pengaruh dalam pembentukan spesies pada program Visual MINTEQ. pH menyatakan jumlah konsentrasi H⁺ dan OH⁻ dalam suatu larutan. Nilai pH *tailing* pada kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm berturut-turut adalah 7,90, 7,61, dan 7,75. Suatu larutan yang memiliki pH > 7 menunjukkan terdapat sejumlah ion OH⁻ dalam larutan. Ion OH⁻ inilah yang bereaksi dengan kation Hg²⁺ dan kation-kation lainnya membentuk senyawa kompleks-OH. Berdasarkan hasil simulasi MINTEQ (Tabel 4.8) terlihat bahwa ada sejumlah Hg(OH)₂ yang terbentuk yaitu sebesar $3,93 \times 10^{-10} \sim 8,35 \times 10^{-9}$ dan Hg(OH)⁺ sebesar $8,62 \times 10^{-15} \sim 1,79 \times 10^{-14}$. Hal ini menunjukkan bahwa OH⁻ dalam

tailing bereaksi dengan kation Hg^{2+} membentuk Hg-kompleks melalui persamaan reaksi kesetimbangan 4.14 dan 4.15.

Menurut Randall and Chattopadhyay (2004), pH tinggi direkomendasikan untuk teknik menghasilkan pembentukan senyawa merkuri terlarut. HgOH_2 adalah senyawa merkuri yang memiliki kelarutan tinggi sebagaimana yang telah dijelaskan pada Sub bab 4.2.2.



4.4 Presipitasi Merkuri pada *Tailing* dengan Penambahan Sulfur dan Sulfida

Berikut hasil uji TCLP pada *tailing* A, B, dan C sebelum dan sesudah penambahan sulfur dan sulfida.

Tabel 4.10 Data Hasil Uji TCLP Hg

Sampel	TCLP Hg (mg/L)
<i>Tailing</i> A	4,30
<i>Tailing</i> B	4,21
<i>Tailing</i> C	4,11
<i>Tailing</i> A + Na_2S	$1,7 \times 10^{-4}$
<i>Tailing</i> B + Na_2S	$2,5 \times 10^{-4}$
<i>Tailing</i> C + Na_2S	$1,1 \times 10^{-3}$
<i>Tailing</i> A + Sulfur	$6,1 \times 10^{-4}$
<i>Tailing</i> B + Sulfur	$1,8 \times 10^{-4}$
<i>Tailing</i> C + Sulfur	$4,6 \times 10^{-4}$

Uji TCLP adalah cara untuk menentukan kecenderungan limbah mengalami pelindian atau *leaching* yang merupakan salah satu cara untuk menentukan karakteristik limbah beracun. Limbah diidentifikasi sebagai limbah B3 kategori 1 jika limbah memiliki konsentrasi zat pencemar lebih besar dari TCLP-A sebagaimana tercantum dalam lampiran III PP No.101 Tahun 2014. Sedangkan limbah diidentifikasi sebagai limbah B3 kategori 2 jika limbah memiliki

konsentrasi zat pencemar sama dengan atau lebih kecil dari TCLP-A dan lebih besar dari TCLP-B sebagaimana tercantum dalam lampiran III Peraturan Pemerintah tersebut.

Tabel 4.11 Baku Mutu Karakteristik Beracun melalui TCLP untuk Penetapan Kategori Limbah B3 Merkuri

Zat Pencemar	TCLP Hg (mg/L)	
	TCLP-A	TCLP-B
Merkuri, Hg	0,3	0,05

Hasil uji TCLP pada *tailing* A, B, dan C seperti yang terlihat pada Tabel 4.10 yaitu masing-masing 4,30 mg/L, 4,21 mg/L, dan 4,11 mg/L, menunjukkan bahwa *tailing* A, B, dan C telah melebihi baku mutu TCLP-A sebagaimana yang ditetapkan pada Peraturan Pemerintah No. 101/2014 tentang Pengelolaan Limbah B3. Oleh karena itu, *tailing* teridentifikasi sebagai limbah B3 kategori 1. Limbah kategori 1 berdampak secara langsung terhadap kesehatan manusia (akut) seperti menimbulkan kerusakan susunan syaraf, kerusakan sistem pencernaan, kerusakan sistem kardio vaskuler, kerusakan sistem pernafasan, kerusakan pada kulit, dan kematian. Oleh karena itu, hasil uji TCLP pada *tailing* ini sangat membutuhkan penanganan dengan stabilisasi metode presipitasi.

Berdasarkan Tabel 4.10, setelah presipitasi dengan penambahan sulfur hasil uji TCLP Hg pada *tailing* A, B, dan C masing-masing $6,1 \times 10^{-4}$ mg/L, $1,8 \times 10^{-4}$ mg/L, dan $4,6 \times 10^{-4}$ mg/L. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan sulfur mampu menurunkan nilai TCLP hingga memenuhi baku mutu TCLP B untuk limbah mengandung merkuri yaitu 0,05 mg/L. Begitu pula presipitasi dengan penambahan natrium sulfida, hasil uji TCLP Hg pada *tailing* A, B, dan C masing-masing $1,7 \times 10^{-4}$ mg/L, $2,5 \times 10^{-4}$ mg/L, dan $1,1 \times 10^{-3}$ mg/L. Hasil ini juga telah memenuhi baku mutu. Hasil uji TCLP Hg setelah proses presipitasi dengan penambahan sulfur dan natrium sulfida menunjukkan bahwa pengolahan ini dapat menurunkan nilai TCLP merkuri terhadap sampel yang tidak terolah hingga dapat memenuhi baku mutu. Efisiensi stabilisasi dapat dihitung berdasarkan persamaan berikut:

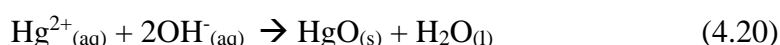
$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{TCLP Hg tailing yang tidak terolah} - \text{TCLP Hg tailing yang terolah}}{\text{TCLP Hg pada tailing yang tidak terolah}} \times 100\% \quad (4.19)$$

Tabel 4.12 menunjukkan hasil perhitungan efisiensi stabilisasi merkuri pada *tailing* setelah penambahan sulfur dan natrium sulfida.

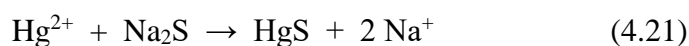
Tabel 4.12 Hasil Perhitungan Efisiensi Stabilisasi Merkuri pada *Tailing*

Sampel	Efisiensi Stabilisasi Merkuri (%)
<i>Tailing</i> A + Na ₂ S	99,99
<i>Tailing</i> B + Na ₂ S	99,99
<i>Tailing</i> C + Na ₂ S	99,97
<i>Tailing</i> A + Sulfur	99,98
<i>Tailing</i> B + Sulfur	99,99
<i>Tailing</i> C + Sulfur	99,99

Hasil perhitungan efisiensi di atas menunjukkan bahwa sulfur dan natrium sulfida adalah pereaksi yang efektif untuk mengurangi mobilitas merkuri ke dalam fase cair. Oleh karena itu, proses stabilisasi Hg dengan penambahan sulfur atau natrium sulfida sangat penting dilakukan sebelum proses solidifikasi/stabilisasi (S/S) *tailing*. Sebab, sebuah penelitian melaporkan bahwa dalam proses S/S ada sebagian endapan merkuri oksida (HgO) di semen portland (McWhinney *et al.*, 1990). Endapan ini terbentuk melalui reaksi:



Namun, ada masalah terkait penanganan Hg dengan proses S/S ini, yaitu merkuri yang terikat oleh semen portland hanya Hg dalam bentuk ion (Hg²⁺). Sementara, Hg⁰ memiliki kadar cukup tinggi pada *tailing* pertambangan emas Kulon Progo ini. Hamilton dan Bowers (1997) menyatakan dalam sebuah penelitian bahwa Hg⁰ memiliki potensi kuat untuk menguap dari lumpur padat semen. Sehingga, sebelum dilakukan proses S/S pada *tailing* perlu dilakukan proses stabilisasi Hg untuk memastikan bahwa Hg baik dalam bentuk unsur maupun ion telah menjadi senyawa Hg yang stabil. Berikut reaksi stabilisasi pada merkuri dengan penambahan sulfur dan natrium sulfida.





HgS adalah senyawa yang memiliki kestabilan yang tinggi karena memiliki nilai $pK_{sp} = 51,8$. Semakin tinggi nilai pK_{sp} semakin rendah kelarutan suatu senyawa dan semakin tinggi kestabilannya. Walaupun nilai efisiensi stabilisasi merkuri pada penambahan sulfur dan sulfida telah mencapai lebih dari 99%, faktor ekonomi menjadi faktor selanjutnya yang menjadi pertimbangan dalam memilih bahan aditif pada pengolahan limbah *tailing*. Sulfur memiliki harga Rp 35.200/kg sedangkan natrium sulfida dengan harga Rp 59.200/kg (Indotrading., 2017). Berdasarkan harga ini, maka sulfur menjadi pilihan dalam pengolahan limbah *tailing* pertambangan emas rakyat Kabupaten Kulon Progo.

Berdasarkan penelitian tentang stabilisasi merkuri menggunakan sulfida yang dilakukan oleh Piao dan Bishop (2006), efektivitas stabilisasi merkuri dievaluasi dengan menggunakan TCLP. Hasil percobaan menunjukkan bahwa teknologi pengolahan yang diinduksi sulfida adalah cara efektif untuk meminimalkan pelindian merkuri. Penelitian ini menghasilkan stabilisasi merkuri paling efektif pada pH 6 dikombinasikan dengan rasio molar [sulfida]/[merkuri] 1. Efisiensi stabilisasi merkuri pada limbah yang diolah dengan sulfida mencapai 98%. Jika dibandingkan dengan stabilisasi merkuri pada penelitian ini, maka efisiensi stabilisasi yang dihasilkan sama dengan rasio dosis sulfida/merkuri yang berbeda.

Pada volume yang sama, rasio molar pada penelitian yang dilakukan oleh Piao dan Bishop (2006) dapat dikonversi sebagai berikut:

$$\frac{[\text{sulfida}]}{[\text{merkuri}]} = \frac{1 \text{ M}}{1 \text{ M}} = \frac{1 \text{ M} \times 1 \text{ L}}{1 \text{ M} \times 1 \text{ L}} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \frac{1 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol}}{1 \text{ mol} \times 200,59 \text{ g/mol}} = \frac{32 \text{ g}}{200,59 \text{ g}} = \frac{1}{6}$$

Hasil perhitungan di atas menunjukkan bahwa rasio massa sulfida/merkuri yang ditambahkan pada penelitian stabilisasi merkuri oleh Piao dan Bishop adalah 1:6. Sedangkan pada penelitian ini rasio massa sulfida/merkuri yang ditambahkan pada *tailing* 50 g adalah sebesar:

$$\text{Massa Hg pada } \textit{tailing} \text{ A} = \frac{352,32 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 17,6 \text{ mg}$$

$$\text{Massa natrium sulfida yang ditambahkan} = 0,5 \text{ g} = 50 \text{ mg}$$

$$\text{Massa S}^{2-} \text{ dari Na}_2\text{S} = \frac{32}{78} \times 500 \text{ mg} = 200 \text{ mg}$$

$$\frac{[\text{sulfida}]}{[\text{merkuri}]} = \frac{200 \text{ g}}{17,6 \text{ g}} = \frac{11}{1} = \frac{66}{6}$$

Ada perbedaan yang signifikan pada penambahan sulfida pada penelitian ini dan penelitian terdahulu. Pada penelitian terdahulu, 6 g merkuri pada limbah mengandung merkuri membutuhkan 1 g sulfida. Sedangkan, pada penelitian ini, 6 g merkuri pada *tailing*, membutuhkan 66 g sulfida. Jika menggunakan massa *tailing* (50 g *tailing* mengandung 17,6 g merkuri) yang digunakan pada proses presipitasi, massa sulfida yang ditambahkan adalah 200 g. Sedangkan pada penelitian Piao dan Bishop (2006), 17,6 g merkuri hanya membutuhkan 3 g sulfida. Hasil ini menunjukkan bahwa dosis sulfida yang ditambahkan pada penelitian ini jauh lebih banyak dibandingkan penelitian sebelumnya. Oleh karena itu, perlu adanya evaluasi penambahan sulfur dan sulfida pada penelitian ini untuk mencari dosis optimum stabilisasi merkuri.

4.5 Evaluasi Kebutuhan Sulfur dan Sulfida

Dosis sulfur dan natrium sulfida yang ditambahkan pada proses presipitasi pada penelitian ini adalah faktor yang sangat penting. Hal ini disebabkan dosis ini sangat menentukan biaya yang dibutuhkan atau dikeluarkan dalam pengolahan skala lapangan. Jumlah sulfur dan natrium sulfida yang ditambahkan (satuan massa) pada proses presipitasi penelitian ini ditunjukkan pada Tabel 4.13 berikut.

Tabel 4.13 Dosis sulfur dan sulfida yang ditambahkan pada proses presipitasi

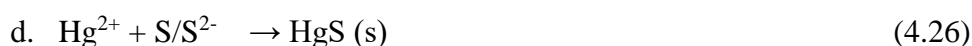
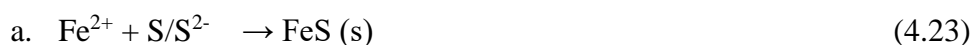
Sampel	Dosis sulfur (mg)	Dosis Na ₂ S (mg)
<i>Tailing A</i>	500	500
<i>Tailing B</i>	500	500
<i>Tailing C</i>	500	500

Perhitungan dosis sulfur dan sulfida dievaluasi dengan menggunakan program Visual MINTEQ dan perhitungan stoikiometri. Program Visual MINTEQ digunakan untuk menentukan endapan yang terbentuk pada *tailing* sebelum penambahan bahan aditif. Sedangkan perhitungan stoikiometri digunakan untuk

menghitung kebutuhan sulfur dan sulfida sesuai dengan reaksi yang terjadi dengan beberapa asumsi. Penambahan sulfur dan sulfida memang dilakukan untuk menstabilkan Hg pada *tailing*, akan tetapi kation logam yang ada pada *tailing* sangat beragam. Berdasarkan uji karakteristik *tailing* yang dilakukan, ditemukan sejumlah logam kation dalam jumlah yang besar selain Hg yaitu Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , dan Mn^{2+} . Oleh karena itu, sulfur dan sulfida yang ditambahkan harus mempertimbangkan ion-ion tersebut. Berikut langkah yang ditempuh untuk mengevaluasi penambahan sulfur dan sulfida pada tahap ketiga penelitian ini.

1. Mengasumsikan reaksi yang terjadi.

Reaksi yang terjadi pada saat penambahan sulfur dan sulfida ada 4, yaitu:



Ca^{2+} tidak diperhitungkan karena CaS yang terbentuk setelah penambahan sulfur dan sulfida sangat mudah larut dalam air, CaS termasuk garam sulfida yang mengion dalam air.

2. Menghitung massa kation logam yang terbentuk sebagai endapan
3. Mengurangi massa kation logam total dengan massa kation sebagai endapan untuk memperoleh massa kation yang masih dalam bentuk ionik.
4. Menghitung kebutuhan sulfur dan sulfida secara stoikiometri.

Perhitungan pada *tailing* A, B, dan C dengan langkah-langkah di atas telah dirincikan pada **Lampiran B7-B9**. Hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.13.

Tabel 4.14 Perhitungan kebutuhan sulfur dan sulfida secara stoikiometri

Sampel	Kebutuhan untuk semua kation		Kebutuhan untuk kation Hg	
	Kebutuhan Na_2S (mg)	Kebutuhan sulfur (mg)	Kebutuhan Na_2S (mg)	Kebutuhan sulfur (mg)
<i>Tailing</i> A	927,00	380,80	7,00	2,80
<i>Tailing</i> B	89,57	36,76	5,44	2,23
<i>Tailing</i> C	68,17	27,90	6,61	2,70

Hasil perhitungan tersebut menunjukkan perbedaan dosis natrium sulfida dan sulfur yang ditambahkan pada penelitian ini. Dan. Berdasarkan hasil perhitungan yang ditunjukkan pada Tabel 4.13 terlihat bahwa kebutuhan sulfur untuk *tailing* A (927 mg), jika mempertimbangkan semua kation mengendap membentuk garam sulfida, jumlah kebutuhan sulfur yang ditambahkan di atas dosis yang ditambahkan pada penelitian ini (500 mg). Namun, hasil TCLP tetap memenuhi baku mutu. Hal ini disebabkan nilai Ksp HgS sangat kecil (lihat Tabel 4.15) yaitu 1×10^{-54} , sehingga pembentukan endapan HgS jauh lebih cepat dibandingkan endapan lainnya. Selain itu, jika melihat kebutuhan khusus untuk kation Hg yaitu 7 mg, hasilnya telah mencukupi sesuai dosis yang ditambahkan pada proses presipitasi (lihat Tabel 4.13)

Berikut nilai Ksp senyawa sulfida yang mungkin terbentuk.

Tabel 4.15 Nilai Ksp senyawa sulfida (Sillen dan Martell, 1964)

Senyawa sulfida	Ksp
FeS	1×10^{-18}
PbS	1×10^{-28}
MnS	1×10^{-11}
HgS	1×10^{-54}

Adapun hasil perhitungan penambahan sulfida pada *tailing* A dan penambahan sulfur dan sulfida pada *tailing* B dan C untuk kebutuhan semua kation, hasilnya telah mencukupi sesuai dosis yang ditambahkan pada proses presipitasi. Hal ini memastikan terbentuknya endapan sulfida, Selain itu, kebutuhan sulfur dan sulfida khusus untuk mengendapkan Hg juga sudah memenuhi dari dosis sulfur dan sulfida yang ditambahkan pada proses presipitasi. Oleh karena itu, penambahan dosis pada presipitasi dengan penambahan sulfur dan sulfida telah memenuhi syarat terbentuknya endapan HgS yang stabil.

Adapun hasil perhitungan penambahan sulfida pada *tailing* A dan penambahan sulfur dan sulfida pada *tailing* B dan C, hasilnya jauh di bawah dosis yang ditambahkan pada proses presipitasi. Hal ini memang telah memastikan terbentuknya endapan sulfida, hanya saja kurang efisien dengan dosis penambahan

yang mencapai 5 hingga 16 kali lipat. Ini bisa menjadi rekomendasi pada penelitian selanjutnya untuk mendapatkan dosis yang optimum hingga memenuhi baku mutu TCLP Hg.

Selain evaluasi kebutuhan sulfur dan sulfida pada penelitian ini, ion-ion yang diperhitungkan juga menjadi evaluasi. Sebab, ion yang dapat mengendapkan kation-kation pada *tailing* tidak hanya SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , dan Cl^- , akan tetapi termasuk S^{2-} dan CO_3^{2-} . Hal ini berpengaruh terhadap penentuan endapan yang terbentuk sebelum proses presipitasi menggunakan program Visual MINTEQ 3.0. Endapan yang diperoleh dari simulasi ini sangat penting untuk mengetahui ada tidaknya Hg yang terendapkan karena berikatan dengan anion tertentu seperti S^{2-} dan CO_3^{2-} . HgS dan $HgCO_3$ adalah senyawa Hg dalam bentuk endapan.

4.6 Aplikasi Penelitian

Berdasarkan latar belakang penelitian ini, persoalan utama yang dihadapi pada pertambangan emas rakyat Kabupaten Kulon Progo adalah adanya sejumlah Hg^0 yang mudah menguap dan berpotensi mencemari lingkungan. Sedangkan, proses solidifikasi/stabilisasi yang umum digunakan untuk menangani limbah merkuri pada *tailing* tidak mampu mengatasi Hg^0 yang mudah menguap dari *tailing*. Solidifikasi merupakan tahapan proses dalam mengolah limbah B3 yang bertujuan untuk mengurangi potensi racun dan kandungan yang terdapat pada limbah B3 dengan cara memperkecil/membatasi daya larut dan kontaminasi unsur-unsur yang bersifat racun (Trihadiningrum, 2016). Proses solidifikasi dapat berlangsung baik melalui ikatan kimia antara kontaminan toksik dengan bahan aditif ataupun tidak. Bahan aditif seperti *binder* yang digunakan dalam proses solidifikasi dapat berupa *portland cement*, *fly ash*, *lime*, *clay*, *zeolite*, dan sebagainya (Weitzman, 1990). Bahan aditif ini hanya mampu mengikat Hg^{2+} membentuk endapan HgO sebagaimana telah dibahas di Sub bab 4.4. Oleh karena itu aplikasi dari penelitian ini adalah:

1. Stabilisasi Hg^0 yang tidak tertangani hanya melalui proses S/S dilakukan dengan penambahan bahan aditif sulfur dan sulfida. Penambahan sulfur dan sulfida dilakukan segera setelah dihasilkan *tailing* dari amalgamator.

2. Proses stabilisasi Hg^0 dan Hg^{2+} menjadi HgS yang stabil tidak cukup untuk penanganan limbah *tailing*, sebab sifat fisik pada limbah tidak dapat diubah oleh proses stabilisasi. Oleh karena itu, proses solidifikasi harus tetap dilakukan setelah proses stabilisasi penambahan sulfur dan sulfida.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan rumusan masalah pada penelitian ini, maka kesimpulan yang diperoleh adalah sebagai berikut:

1. Hasil spesiasi merkuri menunjukkan bahwa *tailing* mengandung merkuri dalam bentuk Hg^0 dan Hg^{2+} . Persentase Hg^0 pada *tailing* dengan kedalaman 30 cm, 60 cm, dan 90 cm berturut-turut adalah 74,7%, 71,6%, dan 76,5%. Sedangkan persentase Hg^{2+} berdasarkan kenaikan kedalaman adalah 25,3%, 28,4%, dan 23,5%. Hal ini menunjukkan bahwa *tailing* mengandung Hg^0 yang lebih dominan dibanding Hg^{2+} .
2. Berdasarkan hasil pemodelan Visual MINTEQ 3.0, ion merkuri (Hg^{2+}) pada *tailing* membentuk senyawa merkuri kompleks, diantaranya kompleks kloro, hidroksida, sulfat, dan fosfat. Senyawa kompleks merkuri yang paling dominan adalah $HgCl_4^{2-}$.
3. Proses presipitasi merkuri dengan penambahan bubuk sulfur dan larutan Na_2S menghasilkan nilai TCLP yang telah memenuhi baku mutu yaitu berkisar $1,7 \times 10^{-4} \sim 1,1 \times 10^{-3}$ mg/L. Efisiensi pengikatan merkuri dengan sulfur maupun sulfida mencapai 99,97-99,99%. Metode presipitasi merkuri pada *tailing* dengan penambahan sulfur dan natrium sulfida efektif untuk menstabilkan merkuri membentuk HgS yang stabil.

5.2 Saran

Saran dari penelitian ini adalah data input konsentrasi kation dan anion pada program Visual MINTEQ 3.0 perlu meninjau anion lain yang berpotensi mengendapkan kation yaitu ion karbonat (CO_3^{2-}) dan ion sulfida (S^{2-}).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Alfian, Zul. 2006. Merkuri: Antara Manfaat dan Efek Penggunaannya bagi Kesehatan Manusia dan Lingkungan. Universitas Sumatera Utara: Medan
- Barringer, J.L., Riskin, M.L., Szabo, Z., Reilly, P.A., Rosman, R., Bonin, J.L., Fischer, J.M., Heckathorn, H.A. 2010. *Mercury and Methylmercury Dynamics in a Coastal Plain Watershed, New Jersey, USA. Water. Air. Soil Pollut.* 212, 251–273
- Barth, Edwin F. 1990. *An Overview of The History, Present Status, and Future Direction of Solidification/Stabilization Technologies for Hazardous Waste Treatment.* 24, 103-109
- Bearup, L.A., Navarre-Sitchler, A.K., Maxwell, R.M., McCray, J.E., 2012. *Kinetic Metal Release from Competing Processes in Aquifers. Environ.* 46, 6539–6547
- Berlin, M. 1979. *Mercury in Handbook on Toxicology of Metals.* Elseiver: Holland Utara
- Bessinger, B.A., Vlassopoulos, D., Serrano, S., O'Day, P.A., 2012. *Reactive Transport Modeling of Subaqueous Sediment Caps and Implications for the Long-Term Fate of Arsenic, Mercury, and Methylmercury.* 18, 297–326
- Bethke, C.M., Yeakel, S., 2016. *The Geochemist's Workbench GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions, LLC.*
- Biester, H., Müller, G., Schöler, H., 2002. *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. Sci. Total Environ.* 284, 191–203
- Blanchard, A. A. 1936. *Synthetic Inorganic Chemistry.* 151-152. New York
- Chiasson-Gould, S.A., Blais, J.M., Poulain, A.J., 2014. *Dissolved Organic Matter Kinetically Controls Mercury Bioavailability to Bacteria. Environ. Sci. Technol.* 48, 3153–3161
- Chang, C.Y., Hsu, C.P., Jann, J.S., Chen, Y.W., Shih, Y.C., Mao, C.F., Lin, W.Y., Lin, K.L., Wu, Y.M. 1993. *Stabilization of Mercury Containing Sludge by A*

- Combined Process of Two-Stage Pretreatment and Solidification. Journal of Hazardous Materials.* 35, 73-88.
- http://www.cluin.org/download/remed/542r02004/arsenic_report.pdf.
- Chiriki, Suresh. 2010. *Disposal Strategy of Proton Irradiated Mercury from High Power Spallation Sources. Forschungszentrum Jülich GmbH Institute of Energy Research.* Jerman
- Clarkson, T., W. 1976. *Exposure to Methylmercury Grossy Narrowed White Dog Rivers. Report to Canadian Government*
- Delany, J.M. 1986. *Precipitation kinetics option for the EQ6 geochemical reaction path code. Lawrence Livermore National Laboratory, University of California*
- Desogus, PP Manca, G Orrù, A Zucca . 2013. *Stabilization–Solidification Treatment of Mine Tailings Using Portland Cement, Potassium Dihydrogen Phosphate and Ferric Chloride Hexahydrate.* 45, 47-54
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide.* John Wiley & Sons
- Friberg, L., Nordberg, G., and Vouk, V. 1979. *Handbook on Toxicology of Metals.* Elsevier: Holland Utara
- Gaines, G.L.J., Thomas, H.C., 1953. *Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption.* 21, 714–718
- Hammond, P. B. and Beliles, R. P. 1980. *Metals. In: Toxicology, The Basic Science of Poisons. Second edition. Macmillan Publishing Co. Inc: New York*
- Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR).* 2001. *Chemical Extraction. Federal Remediation Technologies Reference Guide and Screening Manual, Version 4.0.* <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-15.html>.
- Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR).* 2001. *Soil Washing. Federal Remediation Technologies Reference Guide and Screening Manual, Version 4.0.* <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-19.html>.
- Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C., Cossa, D., 2010. *In Situ Adsorption of Mercury, Methylmercury and Other Elements by Iron Oxyhydroxides and Organic Matter in Lake Sediments.* 25, 984–995

- Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., 1967. *Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. Equilib. Concepts Nat. Water Syst.* 67, 222–242.
- Gemici, Ü., Tarcan, G., Melis Somay, A., Akar, T. 2009. *Factors controlling the element distribution in farming soils and water around the abandoned Halıköy mercury mine (Beydağ, Turkey). Appl. Geochem.* 24, 1908–1917
- Gorin A.H., Leckey, J.H. & Nulf L.W. 1994. *Final disposal options for mercury/uranium mixed wastes from the Oak ridge reservation. Report*
- Gustafsson, J.P., 2013. *Tutorial to Visual MINTEQ version 3.0.*
- Hagelberg, Erik. 2004. *The matrix Dependent Solubility and Speciation of Mercury. Department of Natural Science, Örebro of University: Swedia*
- Hamilton, W.P., Bowers, A.R., 1997. *Determination of acute Hg emissions from solidified/stabilized cement waste forms. Waste Management.* 1, 25-32.
- Herman, Danny Zulkifli. 2006. Tinjauan Terhadap Tailing Mengandung Unsur Pencemar Arsen (As), Merkuri (Hg), Timbal (Pb), dan Kadmium (Cd) dari Sisa Pengolahan Bijih Logam, 1, 31-36
- Ilyas, Tommy, Wiwik Rahayu dan Donny Sofyan Arifin. 2008. Studi Perilaku Kekuatan Tanah Gambut Kalimantan yang di-Stabilisasi dengan Semen Portland. 1, 1-8
- Indotrading. 2017. *Indonesia's Largest Supplier Network.* www.indotrading.com
- Inswiasri dan Hendro Martono. 2007. Pencemaran di Wilayah Tambang Emas Rakyat. 17, 42-50
- Jacques, D., Šimůnek, J., 2010. *Notes on HPI—A Software Package for Simulating Variablysaturated Water Flow, Heat Transport, Solute Transport and Biogeochemistry in Porous Media. HPI Version 2*
- Jensen, M.L. and Bateman, A.M. 1981. *Economic Mineral Deposits, Third Edition, John Wiley & Sons, 593 pages : New York*
- Kalimantoro, Thaniya Triagustine dan Yulinah Trihadiningrum. 2016. Stabilisasi/Solidifikasi Tailing Tambang Emas Rakyat Kulon Progo Menggunakan Semen Portland dan Tanah Tras. 5, 248-254
- KPPL. 1997. Informasi Kualitas Lingkungan DKI Jakarta Tahun 1996

- Kristianingrum, Susila. 2007. Modifikasi Metode Analisis Spesiasi Merkuri dalam Lingkungan Perairan. Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA: Yogyakarta
- Lee, S. J., Seo, Y.-C., Jurng, J., Hong, J.-H., Park, J.-W., Hyun, J. E., and Lee, T. G. 2004. "Mercury emissions from selected stationary combustion sources in Korea, *Journal of Science of Total Environment*. Vol. 325, 155–161.
- Leterme, B., Blanc, P., Jacques, D. 2014. *A Reactive Transport Model for Mercury Fate in Soil-Application to Different Anthropogenic Pollution Sources*. 21, 12279–12293
- Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R.D., Feng, X., Zhang, H. 2011. *Transport and fate of mercury under different hydrologic regimes in polluted stream in mining area. J. Environ.* 23, 757–764
- López, F.A., F.J. Alguacil, C.P. Roman, H. Tayibi and A. López-Delgado. 2008. *Disposal of Elemental Mercury Via Sulphur Reaction by Milling. 1st International Conference on "Hazardous Waste Management"*
- López, F.A., López-Delgado, A., Padilla, I., Tayibi, H., Alguacil, F.J. 2010. *Formation of Metacinnabar by Milling of Liquid Mercury and Elemental Sulphur for Long Term Mercury Storage, Sci. Total Environ.* 408, 4341-4345
- McWhinney, H.G., Cocke, D.L., Balke, K., Ortego, J.D., 1990. *An Investigation of Mercury Solidification and Stabilization in Portland Cement Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy*. 20, 79-91
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Wolery, T.J., Ball, J.W., Jenne, E.A., Bassett, R.L., Crerar, D.A., Florence, T.M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren, G.R., Lafon, G.M., Mattigod, S.V., Mcduff, R.E., Morel, F., Reddy, M.M., Sposito, G., Thraillkill, J., 1979. *A Comparison of Computerized Chemical Models for Equilibrium Calculations in Aqueous Systems, in: Chemical Modeling in Aqueous Systems, ACS Symposium Series*. pp. 857–892
- Ortego, J.D. 1990. *Spectroscopic and Leaching Studies of Solidified Toxic Metals, Journal of Hazardous Material*. 24, 137

- Pamayo, Ihsan Aulia dan Yulinah Trihadiningrum. 2015. Stabilisasi/Solidifikasi Timbunan *Tailing* Penambangan Emas Rakyat Kulon Progo Menggunakan Semen Portland. 5, 242-247
- Parkhurst, D.L., Apello, C.A.J., 2013. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations* (No. book 6, chap. A43), U.S. Geological Survey Techniques and Methods.
- Peele, R. 1956. “*Mining Engineer*” Handbook. Third Edition, Vol 2. John Wiley and Son Inc: New York
- Peraturan Pemerintah Nomor 20 Tahun 1990 tentang Pengendalian Pencemaran Air
- Piao, Haishan dan Paul L. Bishop. 2006. *Stabilization of Mercury-Containing Wastes Using Sulfide*. 139, 498-506
- Pilgaard, Michael. 2017. *Michael Pilgaard’s Table of The Elements*. <https://pilgaardelements.com>
- Pinta, M. 1975. *Detection and Determination of Trace Elements*, USA: Ann Arbor Science Publisher, Inc.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. *The Kinetics of Calcite Dissolution in CO₂-Water Systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂*. 278, 179–216
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., Wanner, H., 2005. *Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg²⁺–Cl[–], OH[–], CO₃^{2–}, SO₄^{2–}, and PO₄^{3–} aqueous systems (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem, 77
- Reddy, M.M., Aiken, G.R., 2001. *Fulvic Acid-Sulfide Ion Competition for Mercury Ion Binding in the Florida Everglades*. Water. Air. Soil Pollut. 132, 89–104
- Richard, Jan-Helge. 2016. *Mercury contaminated groundwater: Speciation Analysis, Modeling, and Remediation*. TU Braunschweig. Institut für Geoökologie, Umweltgeochemie: Jerman
- Robles, I., J. Lakatos, P. Scharek, Z. Planck, G. Hernández, S. Solís and E. Bustos. 2014. *Characterization and Remediation of Soils and Sediments Polluted*

- with Mercury: Occurrence, Transformations, Environmental Considerations and San Joaquin's Sierra Gorda Case.* 29, 827-850
- Sillen, L. G. dan Martell, A. E. 1964. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes.* The Chemical Society: London.
- Sulastri, Siti dan Susila, K. 2006. Pembentukan Asosiasi Ion untuk Analisis Ion Raksa dalam Larutan Secara Spektrofotometri, Laporan Penelitian. FMIPA UNY: Yogyakarta
- Skyllberg, U. 2010. *Mercury biogeochemistry in soils and sediments, in: Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments, Developments in Soil Science.* pp. 379–410
- Tipping, E., Lofts, S., Hooper, H., Frey, B., Spurgeon, D., Svendsen, C., 2010. *Critical Limits for Hg(II) in soils, derived from chronic toxicity data. Environ. Pollut.* 158, 2465–2471.
- Trihadiningrum, Yulinah. 2016. Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun. Graha Ilmu: Yogyakarta.
- Universal Dynamics. 1994. *The "REMERC" Process for Treatment of K106 Mercury Mud.* <http://www.udl.com/pdf/p35.pdf>.
- US EPA (Environmental Protection Agency), (1992), EPA Test Method 1311 - TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).
- US EPA Office of Solid Waste and Emergency Response. 2002. *Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water.* EPA-542-R-02-004.
- Utomo, M. Pranjoto dan Endang Widjajanti Laksono. 2007. Kajian Tentang Proses Solidifikasi/Stabilisasi Logam Berat dalam Limbah dengan Semen Portland. Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA: Yogyakarta
- Veiga MM, Baker R. 2004. *Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small Scale Miners, Report to the Global Mercury Project: Removal of Barriers to Introduction of Cleaner Artisanal Gold Mining and Extraction Technologies.* GEF/UNDP/UNIDO
- Vogel. 1985. Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro. PT. Kalman Media Pustaka: Jakarta

- Witzmen, Leo. 1990. *Factors for Selecting Appropriate Solidification/Stabilization Methods*. 24, 157-168
- Widodo. 2008. Pencemaran Air Raksa (Hg) sebagai Dampak Pengolahan Bijih Emas di Sungai Ciliunggunung, Waluran, Kabupaten Sukabumi, 3, 139-149
- Widodo dan Aminuddin. 2011. Upaya Peningkatan Perolehan Emas dengan Metode Amalgamasi Tidak Langsung. Pusat Penelitian Geoteknologi – LIPI: Bandung
- Wollenberg, J.L., Peters, S.C. 2009. *Mercury emission from a temperate lake during autumn turnover*. *Sci. Total Environ.* 407, 2909–2918
- Yeh, G.T., Tripathi, V.S., 1989. *A Critical Evaluation of Recent Developments in Hydrogeochemical Transport Models of Reactive Multichemical Components*. 25, 93–108
- Zhang Huawei, Jitao Chen, Peng Liang, Li Wang. 2012. *Mercury Oxidation and Adsorption Characteristics of Potassium Permanganate Modified Lignite Semi-Coke*. *College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology*: China

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN A

PROSEDUR KERJA

A.1 Spesiasi Merkuri

A.1.1 Alat yang digunakan:

1. Tabung berbahan kaca (*glass*) 70 mL
2. Selang silikon
3. Aluminium *foil*
4. *Stirrer*
5. Termometer
6. Gelas ukur 100 mL
7. Pipet tetes
8. Tabung gas nitrogen dilengkapi pengontrol tekanan

A.1.2 Bahan yang diperlukan:

1. Larutan KCl 10 mmol/L
2. Larutan KMnO₄ 5%
3. Larutan HNO₃ pekat
4. Larutan HNO₃ 10%
5. HNO₃ 10% vol
6. Aquades
7. Gas Nitrogen

A.1.3 Cara Pembuatan Alat

1. Tiga tabung berbahan kaca (*glass*) 70 mL (diameter luar $\varnothing = 2,5$ cm) dibuat untuk dihubungkan satu tabung dengan tabung yang lain.
2. Selang silikon dipotong dengan panjang yang sama dan disesuaikan agar memiliki jarak yang sama dari dasar tabung.
3. Dua buah lubang dibuat di penutup tabung kaca
4. Tabung kaca 70 mL dan penutup tabung kaca dicuci dengan asam (HNO₃ 10% vol) selama 24 jam dan dibilas dengan aquades kemudian dikeringkan dengan udara sebelum digunakan.
5. Satu set tabung kaca 70 mL digunakan untuk masing-masing spesiasi.

A.1.4 Persiapan Sampel *Tailing* Spesiasi

1. Timbang ± 1 g tanah tercemar merkuri
2. Masukkan ke dalam tabung kaca 70 mL
3. Tutup tabung kaca dengan rapat

A.2 Presipitasi *Tailing* dengan Sulfur

A.2.1 Alat yang digunakan:

1. Neraca analitik
2. Karet penutup tabung
3. Tabung reaksi
4. Kaca arloji
5. Spatula
6. Aluminium *foil*
7. 1 unit alat spesiasi

A.2.2 Bahan yang diperlukan:

1. Sulfur

A.3 Presipitasi *Tailing* dengan Sulfida

A.3.1 Alat yang digunakan:

1. Neraca analitik
2. Labu ukur 100 mL
3. Gelas ukur 25 mL
4. Pipet ukur 10 mL
5. Karet penutup tabung
6. Tabung reaksi
7. Kertas saring *whatmen*
8. Kaca arloji
9. Spatula
10. Pengaduk kaca
11. Aluminium *foil*

A.3.2 Bahan yang diperlukan:

1. Natrium sulfida
2. Aquades

A.3.3 Pembuatan Larutan Natrium Sulfida

1. Timbang 0,67 g natrium sulfida
2. Masukkan dalam gelas ukur 100 mL
3. Tambahkan aquades hingga volume larutan 100 mL

A.4 Uji TCLP

Prosedur uji TCLP yang digunakan dalam penelitian ini berdasarkan pada *standard method* 1311 dari US EPA sebagai berikut:

A. Alat yang digunakan untuk melakukan uji TCLP dari tanah yang tercemar logam berat merkuri adalah sebagai berikut:

1. Peralatan untuk proses agitasi

Alat agitasi harus mampu untuk melakukan agitasi dengan kecepatan 30 ± 2 rpm.

2. Alat Ekstraksi

Ekstraksi dapat dilakukan pada botol ekstraksi berbahan *borosilicate* atau *polytetrafluoroethylene*.

3. Peralatan Filtrasi

Untuk melaksanakan proses filtrasi dibutuhkan beberapa peralatan di bawah ini:

- *Filter Holder* : *Filter holder* setidaknya memiliki volume 300 mL dan dapat digunakan untuk menyangga filter dengan ukuran minimum 47 mm.
- Filter : Filter harus terbuat dari kaca fiber borosilikat, tidak mengandung material binder serta memiliki ukuran pori efektif 0,6 – 0,8 mm.
- pH Meter : pH meter harus memiliki tingkat akurasi sebesar $\pm 0,05$ unit pada suhu 25°C.

4. Neraca Analitik
5. Gelas beaker atau labu Erlenmeyer ukuran 500 mL
6. *Magnetic stirrer*

B. Bahan yang dibutuhkan untuk melakukan uji TCLP dari tanah yang tercemar logam berat merkuri adalah sebagai berikut:

1. Aquades
2. Asam klorida (HCl) 1 N
3. Asam nitrat (HNO₃) 1 N
4. Sodium hidroksida (NaOH)
5. Asam Asetat glacial (CH₃COOH)
6. Larutan ekstraksi 1
7. Larutan ekstraksi 2

C. Pembuatan Larutan Ekstraksi 1

Prosedur pembuatan untuk larutan ekstraksi 1 adalah sebagai berikut:

1. Tambahkan 5,7 mL asam asetat glacial ke dalam 500 mL aquades
2. Tambahkan 64,3 mL NaOH 1 N
3. Encerkan dengan menambahkan aquades hingga volume larutan mencapai 1 L
4. Uji nilai pH dan pastikan nilai pH berkisar $4,93 \pm 0,05$.

D. Pembuatan Larutan Ekstraksi 2

1. Encerkan 5,7 mL asam asetat glacial dengan menggunakan aquades hingga volume larutan mencapai 1 L.
2. Ukur nilai pH dan pastikan nilai pH berkisar $2,88 \pm 0,05$

E. Persiapan Sampel

1. Sebelum dilakukan proses ekstraksi tidak diperbolehkan menambahkan pengawet ke dalam sampel. Untuk keperluan penyimpanan sebelum dilakukan pengujian, sampel dapat disimpan di dalam lemari pendingin sepanjang tidak menyebabkan perubahan fisik pada sampel.
2. Untuk sampel dengan kandungan *solid* $\geq 0,5\%$ sebaiknya dipisahkan dari cairannya (bila ada) sebelum dilakukan proses ekstraksi
3. Sampel berupa padatan diekstraksi menggunakan larutan ekstraksi sebesar 20 kali berat (W) sampel yang diekstraksi. Untuk perhitungan volume (V) larutan ekstraksi yang dibutuhkan dapat menggunakan formula di bawah ini:

$$V_{\text{larutan ekstraksi (mL)}} = 20 \times W_{\text{sampel (gram)}}$$

F. *Preliminary Evaluation*

- a. *Preliminary evaluation* perlu dilakukan terutama untuk menentukan jenis larutan ekstraksi yang akan digunakan dalam proses ekstraksi. Penentuan tersebut didasarkan pada pH terukur pada sampel setelah melalui proses *preliminary evaluation*. Berikut adalah prosedur untuk pelaksanaan *preliminary evaluation* :

1. Ayak sampel hingga lolos saringan 1 mm
2. Masukkan 5 g sampel tanah ke dalam gelas beaker atau Erlenmeyer 500 mL
3. Tambahkan 96,5 mL aquades ke dalam 5 g sampel tadi
4. Aduk selama 5 menit menggunakan magnetic stirrer
5. Ukur nilai pH larutan menggunakan pH meter
6. Jika nilai pH < 5,0 maka gunakan larutan ekstraksi 1
7. Jika nilai pH > 5,0, maka lakukan prosedur di bawah ini:
 - c. Tambahkan 3,5 mL HCl 1 N, aduk rata dan tutup rapat
 - d. Panaskan pada suhu 50 °C selama 10 menit
 - e. Dinginkan hingga mencapai suhu ruangan dan ukur nilai pH larutan pH meter
8. Jika nilai pH larutan dari langkah 7 < 5 maka gunakan larutan ekstraksi 1
9. Jika nilai pH larutan dari langkah 7 > 5 maka gunakan larutan ekstraksi 2

b. Pembuatan Sampel

- f. Rumus yang digunakan = $20 \times \text{berat padatan}$
- g. Jika padatan 25 g, maka ditambahkan larutan ekstraksi 500 mL

c. Cairan Ekstraksi 1

- h. Tambahkan 5,7 mL asam asetat glacial (CH_3COOH) ke dalam 500 mL aquades
- i. Tambahkan 64,3 mL NaOH 1 N untuk tiap liter sampel
- j. Tambahkan aquades hingga volume sampel yang diinginkan.
- k. Atur pH hingga $4,93 \pm 0,05$

Jika pH < 4,93; tambahkan NaOH 1 N

Jika pH > 4,93; tambahkan CH_3COOH

d. Cairan Ekstraksi 2

- l. Tambahkan 5,7 mL CH_3COOH ke dalam 500 mL aquades
- m. Atur pH hingga $2,88 \pm 0,05$

Jika pH < 2,88; tambahkan NaOH 1 N

Jika pH > 2,88; tambahkan CH_3COOH

e. Rotasi dan Agitasi

- n. Masukkan sampel ke dalam botol berbahan PET (terkhusus penanganan limbah terkontaminasi merkuri)
- o. Masukkan cairan ekstraksi yang digunakan ke dalam botol yang telah berisikan sampel.
- p. Lakukan rotasi-agitasi dengan kecepatan 30 rpm selama 18 ± 2 jam.
- q. Sampel disaring melalui saringan kertas saring Whatman tipe GF/F dengan porositas $0,7 \mu\text{m}$.

LAMPIRAN B HASIL PENELITIAN

Tabel B.1 Data pH dan Suhu *Tailing*

<i>Tailing</i>	pH	Suhu (°C)
A	7,90	25
B	7,61	25
C	7,75	25

Tabel B.2 Data Konsentrasi Total Hg

Kedalaman (cm)	Konsentrasi merkuri (mg/kg)						
	Tanah Kontrol	<i>Tailing</i>	<i>Tailing</i> (Tabung 1)	Larutan KCl (Tabung 2)	Larutan KMnO ₄ (Tabung 3)	<i>Unaccounted</i> Hg	<i>unaccounted</i> Hg (%)
30	0,260	352,32	86,93	2,32	256,84	6,23	1,80
60	0,274	277,47	77,46	1,31	189,62	9,08	3,38
90	0,294	343,48	79,70	0,95	253,00	9,83	2,95

Tabel B.3 Perhitungan Hasil Spesiasi

Sampel	<i>Tailing</i> (g)			Konsentrasi merkuri (mg)							
	Kadar H ₂ O (%)	Berat Basah*	Berat Kering	Tabung 1 ebelum spesiasi	Tabung 1 setelah spesiasi	Tabung 2	Tabung 3	Tabung 1+2	Tabung 3+ <i>unaccounted</i> Hg	%Hg ^{2+***}	%Hg ^{0***}
<i>Tailing A</i>	25	1,25	0,94	0,331	0,082	0,002	0,241	0,084	0,247	25,3	74,7
<i>Tailing B</i>	25	1,25	0,94	0,261	0,073	0,001	0,178	0,074	0,187	28,4	71,6
<i>Tailing C</i>	22	1,22	0,95	0,326	0,076	0,001	0,240	0,077	0,250	23,5	76,5

Keterangan:

* : Berat basah = Berat kering : (1 - %H₂O)

** : %Hg²⁺ = $\frac{\text{Total Hg setelah spesiasi} + \text{Total Hg pada tabung KCl}}{\text{Total Hg}}$ x 100%

*** : %Hg^o = $\frac{\text{Total Hg pada tabung KMnO}_4 + \text{Total Hg kehilangan}}{\text{Total Hg tailing}}$ x 100 %

B.1 Perhitungan Sampel *Tailing* 30

Massa sampel *tailing* 30 = 0,94 g

Konsentrasi Hg dalam sampel *tailing* 30 = 352,32 mg/kg

Massa Hg dalam sampel *tailing* 30 = $\frac{352,32 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$
= 0,331 mg

Konsentrasi Hg dalam sampel *tailing* 30 setelah spesiasi = 86,93 mg/kg

Massa Hg dalam sampel *tailing* 30 setelah spesiasi = $\frac{86,93 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$
= 0,082 mg

Massa Hg dalam sampel *tailing* 30 tabung KCl = $\frac{2,32 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$
= 0,002 mg

Massa Hg dalam sampel *tailing* 30 tabung KMnO₄ = $\frac{256,84 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$
= 0,241 mg

% Hg²⁺ = $\frac{(0,082 + 0,002) \text{ mg}}{0,331 \text{ mg}}$ x 100% = 25,3 %

$$\% \text{Hg}^{\circ} = \frac{(0,241+0,006) \text{ mg}}{0,331 \text{ mg}} \times 100\% = 74,7 \%$$

B.2 Perhitungan Sampel *Tailing* 60

Massa sampel *tailing* 60 = 0,94 g

Konsentrasi Hg dalam sampel *tailing* 60 = 277,47 mg/kg

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 60} &= \frac{277,47 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,261 \text{ mg} \end{aligned}$$

Konsentrasi Hg dalam sampel *tailing* 60 setelah spesiasi = 77,46 mg/kg

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 60 setelah spesiasi} &= \frac{77,46 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,073 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 60 tabung KCl} &= \frac{1,31 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,001 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 60 tabung KMnO}_4 &= \frac{189,62 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,94 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,178 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\% \text{Hg}^{2+} = \frac{(0,073+0,001) \text{ mg}}{0,261 \text{ mg}} \times 100 \% = 28,4 \%$$

$$\% \text{Hg}^{\circ} = \frac{(0,178+0,009) \text{ mg}}{0,261 \text{ mg}} \times 100 \% = 71,6 \%$$

B.3 Perhitungan Sampel *Tailing* 90

Massa sampel *tailing* 90 = 0,95 g

Konsentrasi Hg dalam sampel *tailing* 90 = 343,48 mg/kg

$$\text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 90} = \frac{343,48 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,95 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

$$= 0,326 \text{ mg}$$

Konsentrasi Hg dalam sampel *tailing* 90 setelah spesiasi = 79,70 mg/kg

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 90 setelah spesiasi} &= \frac{79,70 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,95 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,076 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 90 tabung KCl} &= \frac{0,95 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,95 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,001 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Hg dalam sampel } \textit{tailing} \text{ 90 tabung KMnO}_4 &= \frac{253 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 0,95 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= 0,24 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Hg}^{2+} = \frac{(0,076+0,001) \text{ mg}}{0,326 \text{ mg}} \times 100 \% = 23,5 \%$$

$$\% \text{ Hg}^0 = \frac{(0,24+0,01) \text{ mg}}{0,326 \text{ mg}} \times 100 \% = 76,5 \%$$

B.4 Perhitungan Kekuatan Ionik Sampel *Tailing* 30

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \times \sum_i c_i z_i^2 \\ &= \left[\frac{1}{2} \times (0,00135) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,70731) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,0342) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,1061) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,05347) \times (2^2) \right] + \\ &\quad \left[\frac{1}{2} \times (0,1738) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,7391) \times (1^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,0166) \times (3^2) \right] \\ &= 2,597 \text{ M} \end{aligned}$$

B.5 Perhitungan Kekuatan Ionik Sampel *Tailing* 60

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} \times \sum_i c_i z_i^2 \\ &= \left[\frac{1}{2} \times (0,00119) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,8437) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,037) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,1122) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,05493) \times (2^2) \right] + \\ &\quad \left[\frac{1}{2} \times (0,16876) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,7378) \times (1^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,0101) \times (3^2) \right] \\ &= 2,85 \text{ M}\end{aligned}$$

B.6 Perhitungan Kekuatan Ionik Sampel *Tailing* 90

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} \times \sum_i c_i z_i^2 \\ &= \left[\frac{1}{2} \times (0,00127) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,7657) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,0482) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,1618) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,06748) \times (2^2) \right] + \\ &\quad \left[\frac{1}{2} \times (0,20814) \times (2^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,67833) \times (1^2) \right] + \left[\frac{1}{2} \times (0,01987) \times (3^2) \right] \\ &= 2,93 \text{ M}\end{aligned}$$

B.7 Perhitungan Kebutuhan Sulfur Sampel *Tailing* 30

A. Penambahan Sulfida

Diketahui: Endapan yang terbentuk : 1. Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) = $8,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

2. Laurionite (PbOHCl) = $5,35 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

3. Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) = $6,25 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

Massa *tailing* = 50 g

% H_2O = 25%

Ar Fe = 56 g/mol

Ar Mn = 55 g/mol

Ar Pb = 207 g/mol

Ar Hg = 200,59 g/mol

Ar Ca = 40 g/mol

Diasumsikan semua ion logam bereaksi sempurna dengan sulfida. Pada hasil simulasi MINTEQ 3.0, terbentuk endapan pada *tailing* sebelum penambahan sulfida. Dalam menghitung kebutuhan sulfida diasumsikan bahwa logam yang bereaksi dengan sulfida adalah logam dalam bentuk ion. Sehingga, perlu menghitung ion logam dalam *tailing* (yang tidak membentuk endapan). Khusus untuk ion Ca^{2+} tidak diperhitungkan karena CaS larut dalam air.

- Ion Fe^{2+}

$$\text{Massa Fe}^{2+} \text{ total} = \frac{13.062 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,653 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Fe}^{2+} \text{ dalam endapan Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} = \frac{8,3 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{56 \text{ g}}{\text{mol}} \times 3 = 0,023 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Fe}^{2+} \text{ yang tersisa} = (0,653 - 0,023) \text{ g} = 0,63 \text{ g}$$

- Ion Pb^{2+} =

$$\text{Massa Pb}^{2+} \text{ total} = \frac{3650 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,18 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ dalam endapan Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} = \frac{5,35 \times 10^{-2} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{207 \text{ g}}{\text{mol}} \times 3 = 0,18 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ yang tersisa} = (0,18 - 0,18) \text{ g} = 0 \text{ g}$$

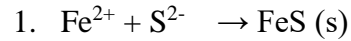
- Ion Mn^{2+}

$$\text{Massa Mn}^{2+} \text{ total} = \frac{620 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,031 \text{ g}$$

- Ion Hg^{2+}

$$\text{Massa Hg total} = \frac{352,32 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,018 \text{ g}$$

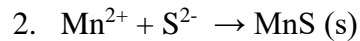
Reaksi yang terjadi:



Kebutuhan Na_2S

$$\text{Mol S}^{2-} = \text{mol Fe}^{2+} = \frac{m}{Ar \text{ Fe}} = \frac{0,63 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 0,011 \text{ mol}$$

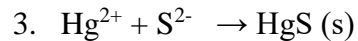
$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \text{mol S}^{2-} \times \text{Mr Na}_2\text{S} = 0,011 \text{ mol} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{877 \text{ mg}}$$



Kebutuhan Na_2S

$$\text{Mol S}^{2-} = \text{mol Mn}^{2+} = \frac{m}{Ar \text{ Mn}} = \frac{0,031 \text{ g}}{55 \text{ g/mol}} = 0,00056 \text{ mol}$$

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \text{mol S}^{2-} \times \text{Mr Na}_2\text{S} = 0,00056 \text{ mol} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{43,96 \text{ mg}}$$



Kebutuhan Na_2S

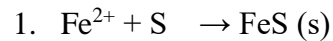
$$\text{Mol S}^{2-} = \text{mol Hg}^{2+} = \frac{m}{Ar \text{ Hg}} = \frac{0,018 \text{ g}}{200,59 \text{ g/mol}} = 8,77 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \text{mol S}^{2-} \times \text{Mr Na}_2\text{S} = 8,77 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{7 \text{ mg}}$$

$$\text{Total kebutuhan natrium sulfida} = (877 + 43,96 + 7) \text{ mg} = \mathbf{927 \text{ mg}}$$

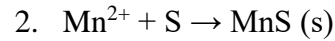
B. Penambahan Sulfur

Reaksi yang terjadi:



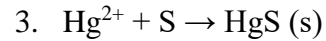
Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Fe} \times Ar S = \frac{0,63 g}{56 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{360 mg}$$



Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Mn} \times Ar S = \frac{0,031 g}{55 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{18 mg}$$



Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Hg} \times Ar S = \frac{0,018 g}{200,59 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{2,8 mg}$$

$$\text{Total kebutuhan natrium sulfida} = (360 + 18 + 2,8) mg = \mathbf{380,8 mg}$$

B.8 Perhitungan Kebutuhan Sulfur Sampel *Tailing* 60

A. Penambahan Sulfida

Diketahui: Endapan yang terbentuk :	1. Larnakite ($PbOSO_4$)	$= 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
	2. $Fe(OH)_2$	$= 8,26 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$
	3. Chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$)	$= 3,37 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
	4. Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	$= 1,07 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

$$\text{Massa } tailing = 50 g$$

$$\% H_2O = 25\%$$

$$Ar Fe = 56 g/mol$$

$$Ar Mn = 55 g/mol$$

$$Ar Pb = 207 g/mol$$

$$Ar Hg = 200,59 g/mol$$

Ar Ca = 40 g/mol

Diasumsikan semua ion logam bereaksi sempurna dengan sulfida. Pada hasil simulasi MINTEQ 3.0, terbentuk endapan pada *tailing* sebelum penambahan sulfida. Dalam menghitung kebutuhan sulfida diasumsikan bahwa logam yang bereaksi dengan sulfida adalah logam dalam bentuk ion. Sehingga, perlu menghitung ion logam dalam *tailing* (yang tidak membentuk endapan). Khusus untuk ion Ca^{2+} tidak diperhitungkan karena CaS larut dalam air.

- Ion Fe^{2+}

$$\text{Massa Fe}^{2+} \text{ total} = \frac{15.581 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,78 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Fe}^{2+} \text{ dalam endapan Fe(OH)}_2 = \frac{8,26 \times 10^{-1} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{56 \text{ g}}{\text{mol}} \times 1 = 0,771 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Fe}^{2+} \text{ yang tersisa} = (0,780 - 0,771) \text{ g} = 0,009 \text{ g}$$

- Ion Pb^{2+} =

$$\text{Massa Pb}^{2+} \text{ total} = \frac{3750 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,188 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ dalam endapan PbOSO}_4 = \frac{1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{207 \text{ g}}{\text{mol}} \times 1 = 0,066 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ dalam endapan Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} = \frac{3,37 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{207 \text{ g}}{\text{mol}} \times 5 = 0,058 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ yang tersisa} = (0,188 - 0,066 - 0,058) \text{ g} = 0,064 \text{ g}$$

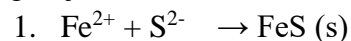
- Ion Mn^{2+}

$$\text{Massa Mn}^{2+} \text{ total} = \frac{670 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,0335 \text{ g}$$

- Ion Hg^{2+}

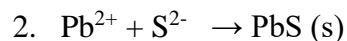
$$\text{Massa Hg total} = \frac{277,47 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,014 \text{ g}$$

Reaksi yang terjadi:



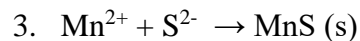
Kebutuhan Na_2S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Fe}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,009 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{12,5 \text{ mg}}$$



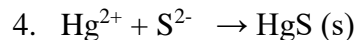
Kebutuhan Na_2S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Pb}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,064 \text{ g}}{207 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{24,12 \text{ mg}}$$



Kebutuhan Na_2S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Mn}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,0335 \text{ g}}{55 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{47,51 \text{ mg}}$$



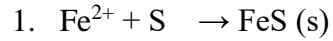
Kebutuhan Na_2S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Hg}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,014 \text{ g}}{200,59 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{5,44 \text{ mg}}$$

$$\text{Total kebutuhan natrium sulfida} = (12,5 + 24,12 + 47,51 + 5,44) \text{ mg} = \mathbf{89,57 \text{ mg}}$$

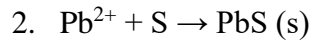
B. Penambahan Sulfur

Reaksi yang terjadi:



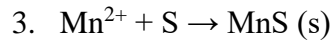
Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Fe} \times Ar S = \frac{0,009 g}{56 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{5,14 mg}$$



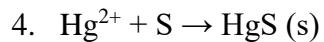
Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Pb} \times Ar S = \frac{0,064 g}{207 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{9,89 mg}$$



Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Mn} \times Ar S = \frac{0,0335 g}{55 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{19,5 mg}$$



Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{Ar Hg} \times Ar S = \frac{0,014 g}{200,59 g/mol} \times 32 g/mol \times \frac{1000 mg}{1 g} = \mathbf{2,23 mg}$$

$$\text{Total kebutuhan sulfur} = (5,14 + 9,89 + 19,5 + 2,23) \text{ mg} = \mathbf{36,76 mg}$$

B.9 Perhitungan Kebutuhan Sulfur Sampel *Tailing* 90

A. Penambahan Sulfida

Diketahui: Endapan yang terbentuk : 1. Larnakite (PbOSO_4) $= 1,72 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $= 7,58 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$
3. Chloropyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) $= 6,62 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Massa *tailing* = 50 g

% H_2O = 25%

Ar Fe = 56 g/mol

Ar Mn = 55 g/mol

Ar Pb = 207 g/mol

Ar Hg = 200,59 g/mol

Ar Ca = 40 g/mol

Diasumsikan semua ion logam bereaksi sempurna dengan sulfida. Pada hasil simulasi MINTEQ 3.0, terbentuk endapan pada *tailing* sebelum penambahan sulfida. Dalam menghitung kebutuhan sulfida diasumsikan bahwa logam yang bereaksi dengan sulfida adalah logam dalam bentuk ion. Sehingga, perlu menghitung ion logam dalam *tailing* (yang tidak membentuk endapan). Khusus untuk ion Ca^{2+} tidak diperhitungkan karena CaS larut dalam air.

- Ion Fe^{2+}

$$\text{Massa Fe}^{2+} \text{ total} = \frac{11.793,26 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,6 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Fe}^{2+} \text{ dalam endapan Fe}(\text{OH})_2 = \frac{7,58 \times 10^{-1}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{56 \text{ g}}{\text{mol}} \times 1 = 0,6 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Fe}^{2+} \text{ yang tersisa} = (0,6 - 0,6) \text{ g} = 0 \text{ g}$$

- Ion Pb^{2+} =

$$\text{Massa Pb}^{2+} \text{ total} = \frac{3970 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,2 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ dalam endapan PbOSO}_4 = \frac{1,72 \times 10^{-2} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{207 \text{ g}}{\text{mol}} \times 1 = 0,06 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ dalam endapan Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} = \frac{6,62 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} \times 16,67 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{207 \text{ g}}{\text{mol}} \times 5 = 0,114 \text{ g}$$

$$\text{Massa ion Pb}^{2+} \text{ yang tersisa} = (0,2 - 0,06 - 0,114) \text{ g} = 0,026 \text{ g}$$

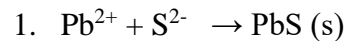
- Ion Mn^{2+}

$$\text{Massa Mn}^{2+} \text{ total} = \frac{730 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,0365 \text{ g}$$

- Ion Hg^{2+}

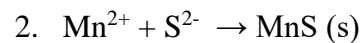
$$\text{Massa Hg total} = \frac{343,48 \text{ mg}}{\text{kg}} \times 50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,017 \text{ g}$$

Reaksi yang terjadi:



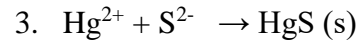
Kebutuhan Na_2S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Pb}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,026 \text{ g}}{207 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{9,8 \text{ mg}}$$



Kebutuhan Na₂S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Mn}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,0365 \text{ g}}{55 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{51,76 \text{ mg}}$$



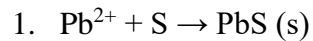
Kebutuhan Na₂S

$$\text{Massa Na}_2\text{S} = \frac{m}{\text{Ar Hg}} \times \text{Ar Na}_2\text{S} = \frac{0,017 \text{ g}}{200,59 \text{ g/mol}} \times 78 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{6,61 \text{ mg}}$$

Total kebutuhan natrium sulfida = (9,8 + 6,61 + 51,76) mg = **68,17 mg**

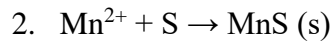
C. Penambahan Sulfur

Reaksi yang terjadi:



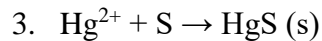
Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{\text{Ar Pb}} \times \text{Ar S} = \frac{0,026 \text{ g}}{55 \text{ g/mol}} \times 32 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{4 \text{ mg}}$$



Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{\text{Ar Mn}} \times \text{Ar S} = \frac{0,0365 \text{ g}}{55 \text{ g/mol}} \times 32 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{21,2 \text{ mg}}$$



Kebutuhan Sulfur

$$\text{Massa S} = \frac{m}{\text{Ar Hg}} \times \text{Ar S} = \frac{0,017 \text{ g}}{200,59 \text{ g/mol}} \times 32 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{2,7 \text{ mg}}$$

Total kebutuhan sulfur = (4 + 2,7 + 21,2) mg = **27,9 mg**

Tabel B.4 Data pH Uji TCLP *Tailing* Tanpa Penambahan Reagen

<i>Tailing</i>	pH sebelum Stirrer	pH setelah Pengasaman	pH setelah Agitasi	pH setelah Pengasaman dengan HNO ₃
A	8,48	4,95	6,83	1,98
B	8,35	4,93	6,83	1,99
C	7,93	4,91	7,14	1,96

Tabel B.5 Data pH Uji TCLP Hasil Pengendapan *Tailing* dengan Sulfur

<i>Tailing</i>	pH Sebelum Stirrer	pH Setelah Pengasaman	pH Setelah Agitasi	pH Setelah Pengasaman dengan HNO ₃
A	8,44	4,96	6,82	1,96
B	8,26	4,97	7,11	1,92
C	7,99	4,81	6,80	2,00

Tabel B.6 Data pH Uji TCLP Hasil Pengendapan *Tailing* dengan Na₂S

<i>Tailing</i>	pH Sebelum Stirrer	pH Setelah Pengasaman	pH Setelah Agitasi	pH Setelah Pengasaman dengan HNO ₃
A	10,74	4,93	8,12	2,00
B	10,30	4,46	8,06	2,00
C	10,48	4,81	7,86	2,00

BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama lengkap Rezki Amalia Latif dan akrab disapa Kiki. Penulis yang lahir di Barru tanggal 10 September 1992 ini merupakan anak keempat dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Inpres 1 Barru, SMPN 3 Tanete Rilau, dan SMAN 2 Tinggimoncong. Setelah lulus SMA, penulis mengikuti SNMPTN dan diterima sebagai mahasiswa Jurusan Teknik Kimia angkatan 2010 Institut Teknologi Sepuluh Nopember di Surabaya. Kemudian, pada tahun 2015 penulis melanjutkan pendidikan S2 Jurusan Teknik Lingkungan Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis pernah melaksanakan kerja praktek di PT. Wilmar Nabati Indonesia di Gresik. Segala bentuk komunikasi yang ingin disampaikan kepada penulis terkait tesis ini dapat disampaikan melalui email rezki10091992@gmail.com.